

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Catodoluminiscencia de los óxidos de lantano**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Antonio Rovidarcht Escudero**

DIRECTOR:

**Salvador Terol Alonso**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD DE MADRID

Facultad de Ciencias - Sección de Químicas

CATODOLUMINISCENCIA  
DE LOS  
OXIDOS DE LANTANO

---

MEMORIA

presentada por

José Antonio Rovidarcht Escudero

para obtener el Grado de Doctor

Enero de 1958



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326701559

T1

S44

ROV

b16624993

i38062070

El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Materias Luminiscentes del Instituto de Optica "Daza de Valdés" (1954-57).

Hago presente mi agradecimiento al Dr. D. Salvador Terol Alonso, jefe de dicha sección, por la dirección y ayuda que de él he recibido en todo momento.

Asimismo, quedo reconocido al Dr. Frank J. Studer (Light Production Studies. Research Lab. General Electric Co.) por haber confirmado algunas de las curvas de emisión; y, especialmente, al Patronato "Juan de la Cierva" por la ayuda económica.



## CATODOLUMINISCENCIA DE LOS OXIDOS DE LANTANO

### INTRODUCCION

#### I. CATODOLUMINISCENCIA DEL $\text{La}_2\text{O}_3$ SIN ACTIVADOR INTENCIONADO

##### 1. Preparación de las muestras

- a) Purificación (eliminación de metales pesados)
- b) Calcinación

##### 2. Respuesta luminiscente a los rayos catódicos

- a) Dispositivo experimental de excitación
- b) Resultados

##### 3. Espectros de emisión

- a) Tubo de rayos catódicos
- b) Espectro-radiómetro
- c) Curvas de emisión

##### 4. Estabilidad de las muestras

- a) Espectrogramas de difracción con rayos X
- b) Consideraciones cristalográficas

##### 5. Análisis espectrográfico

##### 6. Sobre la eliminación de tierras raras en el $\text{La}_2\text{O}_3$

- a) Métodos clásicos
- b) Empleo de resinas de cambio iónico

## II. CATODOLUMINISCENCIA DEL $\text{La}_2\text{O}_3$ ACTIVADO CON TIERRAS RARAS.

### 1. Incorporación de activadores.

- a) Preparación de soluciones
- b) Dosificación

### 2. Comportamiento del $\text{La}_2\text{O}_3$ activado con tierras raras.

- a) Coloración
- b) Espectros de emisión fluorescente
- c) Cuadro sinóptico de bandas de emisión
- d) Notas sobre paramagnetismo, color y luminiscencia

### 3. Posibilidad de reconocer impurezas de tierras raras en el $\text{La}_2\text{O}_3$ por catodoluminiscencia.

- a) Influencias mutuas entre activadores
- b) Sensibilidad
- c) Comparación con otros métodos

## III. ACTIVACION DEL $\text{La}_2\text{O}_3$ CON OTROS ELEMENTOS.

#### IV. CATODOLUMINISCENCIA DE LOS ÓXIDOS TERNARIOS DEL TIPO DE LA PEROVSKITA CONTENIENDO LANTANO.

##### 1. Introducción.

##### 2. Estudio cristalográfico

- a) Consideraciones previas
- b) Síntesis y confirmación estructural
- c) Soluciones sólidas

##### 3. Coloración y estabilidad

##### 4. Preparación de $\text{LaAlO}_3$ de alta pureza (purificación y síntesis)

##### 5. Catodoluminiscencia

##### 6. Discusión

#### V. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

### Introducción

La investigación de nuevos luminóforos inorgánicos tropieza, a menudo, con la dificultad de purificar los materiales de partida. El grado de purificación requerido es tanto más elevado cuanto mayor es la sensibilidad del producto a los elementos extraños que, intencionadamente, han de activarlo.

Sorprende observar que la incorporación de hierro, en concentraciones tan bajas como  $10^{-5}$  át. por mol, a una zircita activada con cobre (ZnS exagonal :  $10^{-4}$  Cu), anula la fuerte luminiscencia típica del sistema. Este efecto venenoso (Killer) ocurre, en mayor o menor grado, con otras impurezas indeseables. En otros casos, tales impurezas pueden asumir el papel de "centros" preferentes de conversión de la energía excitante en luz, ya que la energía absorbida por el cristal se disipa en ellas, en forma de emisión luminosa característica, en lugar de ser transferida a los activadores que se investigan (1).

A este último respecto, los compuestos de Lantano, contaminados, de ordinario, por tierras raras, constituyen, como materiales base de productos luminiscentes, uno de los ejemplos más relevantes.

La bibliografía registra algunos intentos de obtención de luminóforos cristalinos conteniendo Lantano, como constituyente de red, sin que el fracaso, en la mayoría de las veces, se interpretara como efecto de impurezas que al Lantano le son familiares (2). A lo suyo, cuando el color luminoso no era el esperado, se atribuía a una tierra rara, pero sin más aclaraciones supletorias, ni anuncios de superar el problema con la eliminación de tales interferencias. La cuestión radica en si es o no posible separar totalmente el Lantano de cualquier tierra rara residual que le acompaña, o, en un aspecto más amplio, si es o no posible separar totalmente entre sí las tierras raras.

En verdad que el problema de las impurezas "traza", tan sugestivo para el analista actual, no se abordó tan decididamente con las tierras raras como con los elementos de anteriores grupos de transición. Asombra ver la enorme actividad investigadora, de todo orden, volcada sobre los elementos del primero y segundo grupo de transición comparada con la escasamente dedicada a la familia de los llamados lantánidos.

Al oír hablar del Lantano recordamos que, un día, revistando la tabla periódica, se nos señaló de pasada su "casilla" mientras se nos decía que en ella no-

raba una apinada familia de elementos estrechamente emparentados. Y nadie solía echar de menos la literatura dedicada a la discriminación de cada uno de estos elementos. Como escolares nos bastó con aprender que aquel íntimo parentesco era debido a la identidad de la capa electrónica cortical, y que la separación de los distintos elementos era llevada a cabo a lo largo de monótonos procesos de cristalización fraccionada, combinados con ciertas operaciones químicas que aprovechaban la po-livalencia de alguna tierras raras. Si acaso, unos pocos se interesaron -con más curiosidad científica que propósito utilitario- por el paramagnetismo y los espectros atómicos de esta familia, las bandas de absorción de sus iones coloreados y, en menor extensión, por su fluorescencia. Tan aparente desdén debió emparejarse con la escasez relativa de estos elementos, su alto costo, y el poco interés técnico que ofrecían.

Que sepamos, hasta poco antes de la segunda guerra mundial, las únicas aplicaciones de las tierras raras se limitaban a la fabricación de aleaciones pirofóricas (Fe-Ce) para piedras de encendedores, vidrios ópticos coloreados con "Didimio" (Pr + Nd) y de alto índice de refracción (La), células fotoeléctricas (Ce), impregnación de camisetas de mecheros de gas para el alumbrado (Ce), y algún que otro uso de menor difusión.

Adviértase que es el Ce la tierra rara más empleada, en virtud de su relativa abundancia y facilidad de separación.

En el curso de la última guerra mundial adquirieron las tierras raras insospechada novedad como activadores de sólidos luminiscentes, especialmente en luminóforos sensibles al infrarrojo. Estos productos consisten de un material base (óxidos, sulfuros o seleniuros de alcalino-térreos) al que se incorpora en concentraciones inferiores a  $10^{-3}$  át./mol una pareja de tierras raras (Ce-Sm ó Eu-Sm). Irradiados con ultravioleta, rayos catódicos o radiaciones nucleares, acumulan energía quedando cargados después de haber sido suspendida la acción excitante. La energía almacenada, cuya conservación puede hacerse indefinida si la temperatura es lo suficientemente baja, es liberada en forma de luz ( $0,5-0,7\mu$ ) cuando se irradia el sistema con infrarrojo ( $\approx 1\mu$ ). De cada pareja de activadores uno actúa como "activador dominante", pues las bandas con que emite el sistema, al ser irradiado con infrarrojo, son características de tal tierra rara. La misión del otro elemento, denominado "coactivador o activador auxiliar", es la de crear trampas fosforescentes responsables de la retención de energía.

Pero por sencilla que parezca la definición de estas sustancias sensibles al infrarrojo, su producción normalizada en escala semi-industrial y con rendimientos luminosos suficientemente altos para lograr la transmisión de señales a grandes distancias, no estaba exenta de dificultades. Procesos electrónicos de tan sensibles efectos venían afectados por impurezas casi siempre desconocidas. Y el Dr. F. Urbach (Eastman Kodak Co.) tuvo que proclamar en el Symposium de la American Physical Society de 1948 (3) que no era posible proseguir una investigación sistemática de luminóforos doblemente activados con tierras raras mientras no se obtuvieran éstas con la suficiente garantía de pureza.

Otro hecho reciente, de mayor alcance, acaba de dar su aldabonazo en la casilla de los lantánidos. Las tierras raras poseen una sección eficaz de captura de neutrones térmicos superior a la que presenta cualquiera de los restantes elementos de la tabla periódica (4). Al Gadolinio corresponde la máxima sección eficaz de captura (44.000 Barne). Además, estos valores no disminuyen tan rápidamente como acontece con otros elementos al aumentar la energía de los neutrones.

Esta propiedad, aprovechada en operaciones de control de reactores, puso en aviso la conveniencia de eliminar todo vestigio de tierras raras (venenos nucleares) en las barras de Uranio.



- - -

De las notas que preceden deriváronse dos conclusiones tan lógicas como paralelas:

1ª) Necesidad de desarrollar métodos de separación de tierras raras más efectivos que los clásicos.

2ª) Puesta a punto de nuevas técnicas analíticas de determinación de las tierras raras como impurezas.

Respecto de la primera hubo que saludar con alborozo el advenimiento de las resinas de cambio iónico. Los primeros intentos de aplicación a la purificación de tierras raras no defraudaron, pero los resultados en casos concretos -desdoblamiento de las parejas La-Fr, Gd-Sm, etc, de tanto interés en luminiscencia- distan de ser definitivos como tendremos ocasión de comprobar. Por hoy el único procedimiento en el que cabe confiar sin reservas es el de espectrografía de masas.

En el campo analítico aparece la llamada técnica de "activación con neutrones" (5). El método supone, en el caso más simple, que un impureza sensible a los neutrones (tierra rara), en el seno de un material no activable por aquellas partículas, se transforma en un isótopo radiactivo. La medida de la concentración de la impureza es fácil, ahora, sin más que acudir a un instrumento de conteo. Sin embargo cuando el material soporte da también radioisótopos, o cuando existen además otras impurezas, distintas de las tierras raras,

activables, la técnica analítica ha de supeditarse a la previa extracción de la impureza cuya concentración se desea medir, o la separación de todo elemento que interfiera. Estos procesos preliminares pueden llevarse a cabo, en muchos casos, por técnicas de precipitación. Pero en el caso de las tierras raras, el factor de tolerancia ha de depender forzosamente de la efectividad de separación mediante resinas cambiadoras de iones (6) y si este método no es cuantitativo mal podrá ser ventajoso el "análisis de activación con neutrones" por muy sensible que sea el instrumento de contar.

- - -

La memoria que a continuación presentamos, a la par que ha de demostrar los juicios expuestos, describe la investigación experimental que hemos llevado a cabo sobre la catodoluminiscencia de los Óxidos de Lantano.

Siendo el  $\text{La}_2\text{O}_3$  la materia prima más utilizada en la síntesis de los óxidos dobles de Lantano- $\text{M}$ , a él dedicamos la mayor parte de nuestro trabajo; esto es, al estudio de su comportamiento como base luminiscente excitable con rayos catódicos.

La mayoría de los compuestos de las tierras ra-

ras tienen una estructura cristalina muy similar a la de los compuestos de Lantano, y no siendo en ningún caso los radios de los iones trivalentes de aquellas mayores que el de este elemento, era de esperar que cualquier lantánido pudiese entrar en la estructura del óxido como activador sustituyente del Lantano con un mínimo de distorsión en la red.

Estudiar la catodoluminiscencia del  $\text{La}_2\text{O}_3$  equivalía a estudiar, pues, en primer término, la fluorescencia de las tierras raras como activadores en solución sólida, investigación que prometía el posible reconocimiento y determinación de las mismas como impurezas traza en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , fijando la energía mínima de excitación catódica, las influencias mutuas traducibles en los espectros de fluorescencia, sensibilidad de apreciación, etc. En una segunda etapa se ensayaría la activación del  $\text{La}_2\text{O}_3$  con otros activadores que las tierras raras. Y basándonos en los resultados obtenidos, explorar las posibilidades catodoluminiscentes de nuevos productos base (óxidos dobles) conteniendo Lantano, en los que se estudiará su estructura, estabilidad, sustituciones isomorfas e incorporación de activadores.

Este fue el plan de trabajo cuyo orden expositivo se detalla en el índice.

## CATODOLUMINISCENCIA DEL $\text{La}_2\text{O}_3$ SIN ACTIVADOR INTENCIONADO

### 1. PREPARACION DE MUESTRAS

Para facilitar el trabajo propuesto se pidió  $\text{La}_2\text{O}_3$  a casas extranjeras acreditadas, haciendo constar el elevado grado de pureza que requería la presente investigación.

Las primeras muestras recibidas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  procedían de las firmas Merck (Alemania) y Fluka (Suiza). Ambas eran pulverulentas, suaves al tacto y de color blanco miradas a la luz solar.

Calcinadas a  $1000^\circ$  durante una hora aquella finura de polvo se hacía gruesa, la sensación al tacto granujienta y el color blanco exhibía un tenue matiz rosado. Si, en estas condiciones, eran irradiadas en la oscuridad con rayos catódicos, emitían una débil luminiscencia cuyo color parecía fluctuar entre el verde y el amarillo.

Considerando que el color rosado y la respuesta catodoluminiscente eran indicio de impurezas presentes, se solicitaron nuevas muestras a las casas Fairmount Chemical Company (Estados Unidos) y Johnson-Matthey (Inglaterra). Pero los resultados, aunque con ligeras variaciones (datos registrados más adelante) seguían

siendo similares.

Estas cuatro muestras -presumíase- habían sido purificadas por el clásico procedimiento de cristalización fraccionada. Cabía suponer pues, que quedasen en ellas restos de tierras raras. La proveniente de Johnson-Matthey iba acompañada de un certificado espectroanalítico ("Specpure") en el que se hacía constar no haberse detectado líneas alguna de tierras raras (desde el Cerio al Lutecio, ambas inclusive) y concluía esta firma en que el grado de pureza era superior al 99,998 %.

Al objeto de salir pronto de dudas, pudo conseguirse otra muestra. Esta vez de la Atomic Energy Commission norteamericana, cuyo  $\text{La}_2\text{O}_3$ , según información, había sido tratado con resinas de cambio iónico. Y en efecto, el color natural rosado desaparecía ahora, pero subsistía una sutil catodoluminiscencia verdosa atribuible a la tierra rara residual.

Todos estos preliminares resultados relativos al color natural y luminoso, aparejados con las condiciones de calcinación, se reúnen en la tabla I (capítulo siguiente). Pero antes de presentarla se describirán las técnicas de purificación previa y calcinación.

#### a) Purificación

De momento se omite la muy probable presencia de tierras raras para prestar atención a la esencial

eliminación de cualquier impureza metálica. El método químico seguido, a tal objeto, consistía en disolver el  $\text{La}_2\text{O}_3$  en  $\text{HCl}$  concentrado y tratar la solución con corriente de cloro o agua de bromo a ebullición (oxidación del  $\text{Fe}^{++}$  y  $\text{Mn}^{++}$ ). Se añadía  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta un pH 4, se volvía a calentar hasta la total eliminación del oxidante y se dejaba en reposo durante una noche. El filtrado se trataba con  $\text{H}_2\text{S}$  (\*), y, después de reposar, filtrar y hervir, se sometía -todavía ácido- a tratamiento con Cupferron (7). Se extraía éste con éter, se añadía a la solución más  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta ligero precipitado, y se pasaba nuevamente  $\text{H}_2\text{S}$ . Tras otra noche de reposo, se filtraba el contenido, hervía y precipitaba todo el  $\text{La}^{+++}$  con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Finalmente se lavaba repetidamente al filtrar.

#### b) Calcinación

Para la calcinación de las muestras se disponía de dos hornos eléctricos:

---

(\*) El sulfuro de hidrógeno, procedente de un Kipp, se lava sucesivamente, antes de su aplicación, en  $\text{HCl}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y agua destilada. El agua de barita absorbe una primera porción de  $\text{H}_2\text{S}$  con formación de hidrosulfuro bórico, lo que no impide que el siguiente  $\text{H}_2\text{S}$  pase a través de la solución mientras quedan retenidos otros ácidos volátiles.

---

(a) Para temperaturas hasta 1100°

(b) Para temperaturas hasta 1300°

El primero era de tipo tubular provisto de transformador, pirómetro autorregulador y elemento térmico (resistencia de Kanthal). Potencia: 800 watios. Alimentación: 220 voltios.

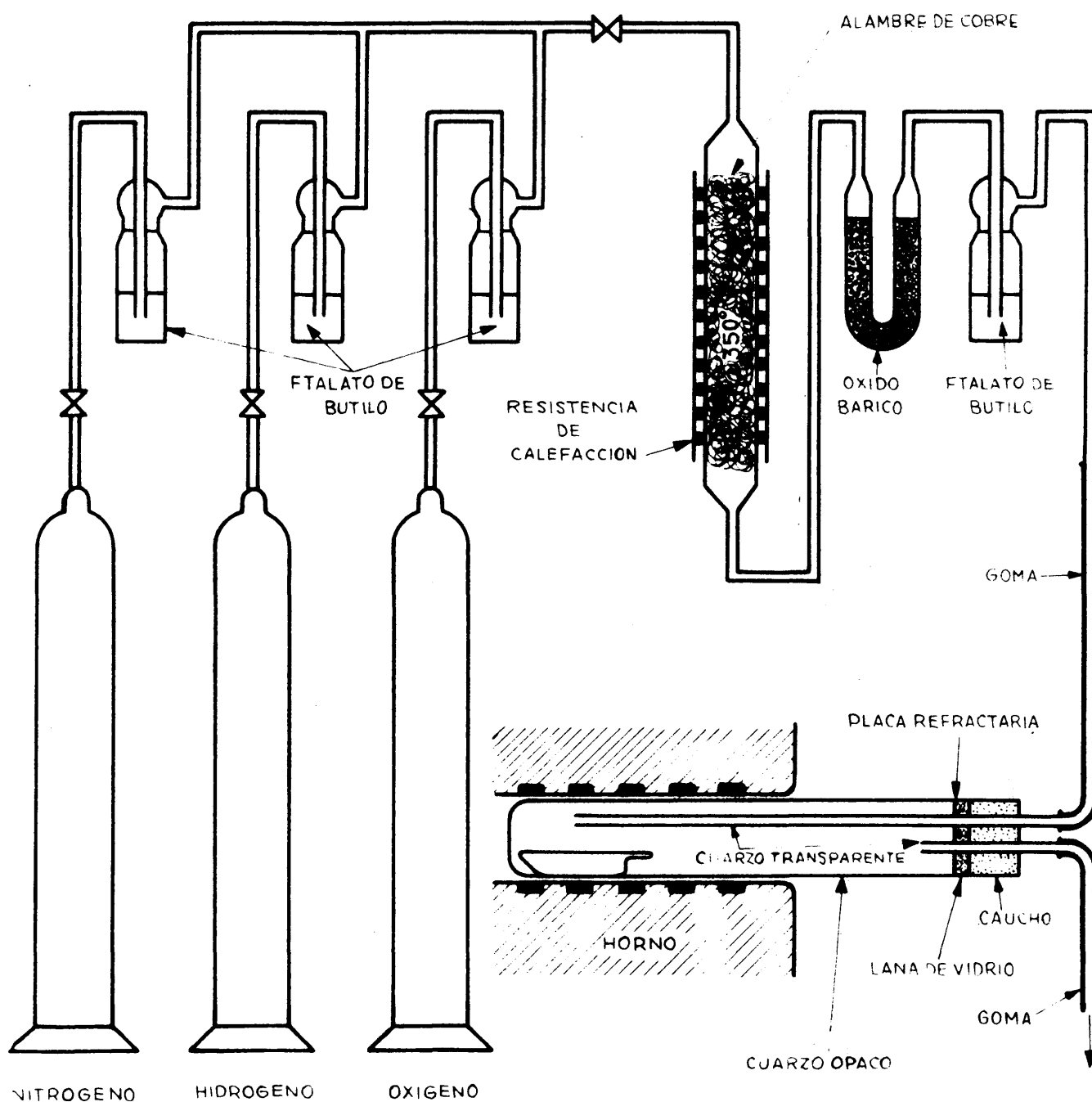
El segundo (tipo Heron) constaba de cajetín de mufla y 4 barretas de carborundum. Potencia: 2.500 W. La alimentación se efectuaba por intermedio de un transformador conectable a 220 voltios. El gobierno automático de este horno corría a cargo de un pirómetro autorregulador independiente, modelo R.I.P. de la casa Chauvin-Arnoux, provisto de termopar Pt-Pt.Rh.

La muestra de  $\text{La}(\text{OH})_3$ , tras desecarla a 100° en estufa, era trasladada a una navacilla o crisol (alundum, cuarzo, platino, etc), que se llevaba al interior de un tubo de cuarzo opaco, cerrado por uno de sus extremos, de 40 cm. de longitud y 45 mm. de diámetro, para tratamiento térmico en la atmósfera que conviniese. Con tal fin, el tubo de cuarzo iba provisto de un tapón de goma, con sendos orificios de entrada y salida (tubos de cuarzo) para acceso del gas, o mezcla de gases con que se operaba. Cuando el tubo "mufla" era

relativamente corto, el tapón de goma se protegía interiormente con lana de vidrio y placa refractaria.

La figura 1 da una idea de las fases de purificación de gases, así como del simple mecanismo de mezcla y frascos de borboteo. Cuando se trabajaba con hidrógeno se hacía arder éste, al liberarlo, en el extremo de un tubito de cuarzo estirado en punta.





**Fig. 1 .- Esquema de purificación y utilización de gases.**

## 2. RESPUESTA LUMINISCENTE A LOS RAYOS CATÓDICOS.

Las primeras calcinaciones de las muestras citadas se verificaron a 1100° durante 1 hora con diferentes atmósferas. Los resultados obtenidos con atmósfera de Nitrógeno eran similares a los que se obtenían con Hidrógeno, pero ligeramente diferentes a cuando se operaba con atmósfera de aire.

Extraídas del horno tales muestras, se sometían, seguidamente, a excitación con ultravioleta, sin que mostraran luminiscencia alguna. En cambio, excitadas con rayos catódicos manifestaban todas ellas ser luminiscentes en distinto grado y color. Estos efectos no parecían depender de las condiciones de enfriamiento (rápido o lento), si acaso de los posteriores tratamientos térmicos (recocido).

Veamos estos primeros resultados, no sin antes describir el sencillo instrumento de excitación catódica, de gran utilidad práctica en una preliminar fase cualitativa.

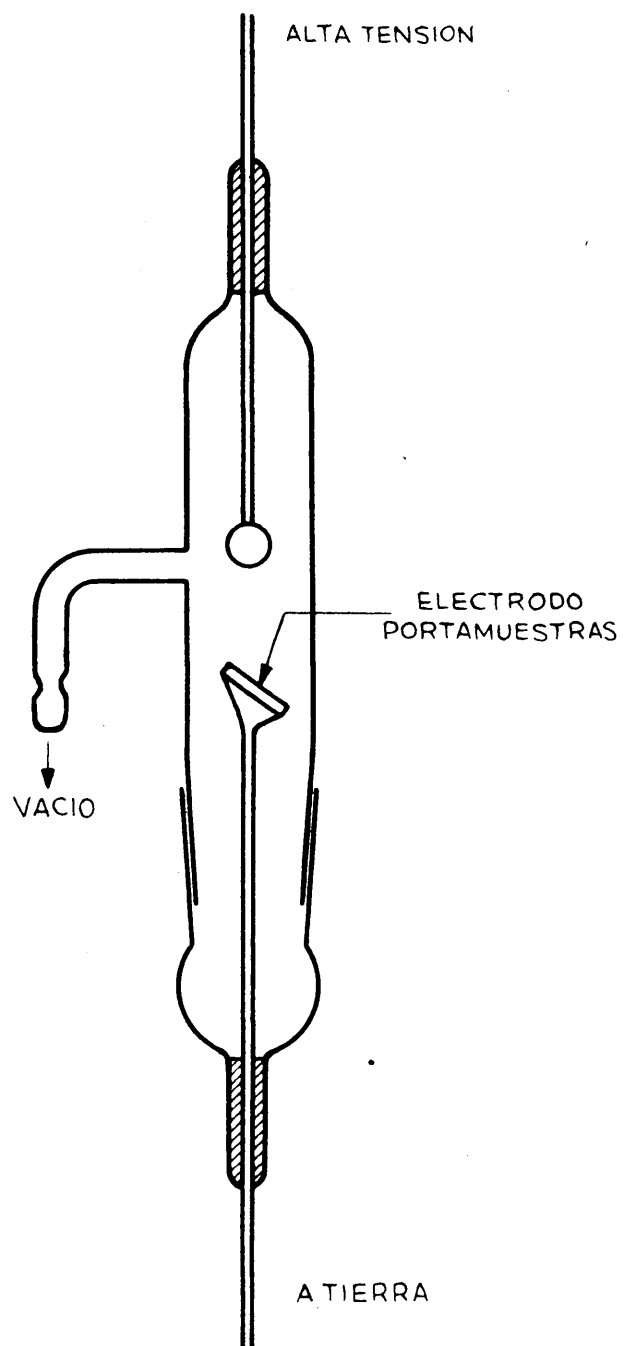
### a) Dispositivo experimental de excitación

Una simple herramienta de innegable comodidad para saber pronto si una muestra es o no catodoluminis-

cante consiste en un dispositivo tal cual se presenta en la figura 2.

Se trata de un tubo de vidrio de gruesas paredes provisto de tubuladura lateral para extracción de aire. Este tubo consta de dos partes separables unidas con ajuste esmerilado. Ambas se estrechan en sus extremos finales para ajustarse a sondas varillas metálicas pegadas estancamente al vidrio con resina Araldite-que actuarán como electrodos. El terminal del electrodo inferior, en el interior del tubo, enrosca con una plaquita inclinada provista de oquedades para alojar las muestras. El electrodo portamuestras se conecta a tierra, y se extrae el aire del tubo mediante una bomba rotatoria de laboratorio hasta un vacío de aproximadamente 0,01 mm. En estas condiciones, basta tocar el electrodo superior con un indicador de vacío "Tesla" para apreciar en las muestras la misma respuesta luminiscente que exhibirían si fueran excitadas con rayos catódicos de baja tensión (2.000 a 5.000 voltios).

Esta descarga en el aire enrarecido, entre electrodos sometidos a una tensión alterna de 2.000 a 3.000 voltios y alta frecuencia, no produce ciertamente, sobre las muestras a examinar, ningún bombardeo constante de electrones. Para presiones de 0,1 mm. o algo superior-



**Fig. 2 .- Sistema simple para la observación cualitativa de la luminiscencia excitada por rayos catódicos de baja tensión.**

res, con tal voltaje, la colisión entre iones existentes en el tubo y las moléculas de aire impiden el fenómeno de descarga silenciosa (efluvio) saltando la chispa a través del aire residual. Para altos vacíos ( $< 10^{-3}$  mm) tampoco puede haber efluvios con tal dispositivo a causa de no existir apenas iones que transporten la corriente. A presiones del orden de 0,01 mm. existen bastantes iones y suficientemente espaciado de libre recorrido medio para que tenga lugar la descarga entre ambos electrodos al ritmo en que fluctúa de signo la corriente. Las rapidísimas oscilaciones del campo eléctrico obligan a los iones, en efecto, a moverse en uno y otro sentido.

Se trata pues, de un bombardeo iónico, y no catódico, pero el efecto lumínico observado en las muestras es el mismo que se obtendría con rayos catódicos de la misma tensión.

Más adelante, al tratar de conocer las bandas de emisión, se informará sobre el dispositivo regulable de verdadera excitación catódica (tubo desmontable de rayos catódicos acelerados) y del espectro-radiómetro de bajas luminancias.

#### b) Resultados

Las respuestas catodoluminiscentes de las mues

tras mencionadas (calificadas química, e incluso espectroquímicamente puras), tras calcinarlas a  $1100^{\circ}$  durante 2 horas y en atmósferas de aire y de hidrógeno, se reúnen en la tabla I.

Los colores que se indican (reflejados y luminiscentes), apreciados visualmente a temperaturas ordinarias, se refieren a observaciones contrastadas por tres observadores. La excitación simultánea de las cinco muestras permitía además, confrontar los diversos tonos de color e intensidades de emisión (\*).

---

(\*) Sabemos que la apreciación visual del color a bajas luminancias se hace cada vez más difícil cuando, en la oscuridad, disminuye la intensidad del estímulo. Tenemos en cuenta que, para luminancias mayores que 1 Nit (unidad psicofísica internacional de luminancia equivalente a 1 Candela por metro cuadrado) la recepción del color corre a cargo de los conos de la retina (fóvea). Es la llamada visión fótica. Y que para luminancias inferiores a  $10^{-3}$  Nits (visión escótica) actúan exclusivamente como elementos fotorreceptores los bastones (extrafóvea). El máximo de sensibilidad espectral del ojo humano medio, en visión fótica, coincide en 555 milimicras (amarillo verdoso), desplazándose hacia el lado de longitudes de onda menores (Efecto Purkinje), cuando la luminancia desciende, hasta alcanzar 515 milimicras (verde azulado), pico correspondiente al máximo de sensibilidad en visión escótica. Entre ambos tipos de visión se intercala la región visual mesótica, en la que intervienen ambos elementos perceptores, conos y bastones, desplazándose la curva de sensibilidad hacia un lado o hacia el otro del espectro con mínimas variaciones de luminancia.

Por otro lado la emisión luminiscente puede constar no sólo de una banda de emisión, sino de varias, en cuyo caso el ojo aprecia el color dominante, esto es sin discriminar las bandas restantes.

Estas condiciones obligan a aceptar tales observaciones visuales con la debida reserva, pero conociendo las por lo menos, el valor de una preliminar exploración grossera que evidencie, por lo pronto, la diferencia de respuestas emisivas.

---

**TABLA I**

**Color y catodoluminiscencia observados en muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  de distinta procedencia, después de calcinarlas**

Origen	Tratamiento térmico			Color reflejado	Catodoluminiscencia
	Atmósfera	Temp. °C	Tiempo horas		
Fluka	Aire	1100	2	Blanco rosado	R. Amarillo rojiza
"	Hidrógeno	1100	2	Blanco debilmente rosado	F. Amarillo rojiza
Merck	Aire	1100	2	Blanco rosado	F. Amarillo verdosa
"	Hidrógeno	1100	2	Blanco debilmente rosado	F. Amarillo verdosa
Fairmount	Aire	1100	2	Blanco debilmente rosado	R. Anasillo verdosa
"	Hidrógeno	1100	2	Blanco debilmente rosado	R. Amarillo verdosa
J Matthey	Aire	1100	2	Blanco muy debilmente rosado	D. Verde pálido
"	Hidrógeno	1100	2	Blanco	R. Verde amarillenta
A.E.C.	Aire	1100	2	Blanco	Nada
"	Hidrógeno	1100	2	Blanco	mD. Verdosa

F = Fuerte; R = Regular; D = Débil; mD = Muy débil.

La tabla I nos dice:

1º) Que todas las muestras manifiestan ser luminiscentes y que el hecho de ser variable, de unas a otras, el color e intensidad de la respuesta, hace suponer la presencia de alguna o algunas impurezas (activadoras o modificadoras) en el sistema cristalino  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

2º) Que la muestra más pura parece ser la de la Comisión Norteamericana de Energía Atómica (A. E. C.) a juzgar por su color blanco y la muy débil respuesta catodoluminiscente. Esto aseguraría que el sistema  $\text{La}_2\text{O}_3$  no es luminiscente en estado puro, y que, en confirmación del punto anterior, el color rosado reflejado y la luminiscencia excitada en las diferentes muestras se deben a la presencia de impurezas.

3º) Que la calcinación en hidrógeno tiende a blanquear el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , lo que podría explicarse, de momento, por ser polivalentes las impurezas supuestas, en cuyo estado superior de valencia (atmósfera oxidante) se acentúa el tono rosado; o bien, quizá, por la producción de una tonalidad complementaria del rosa (atmósfera reductora) que, a efectos visuales, neutraliza esta coloración.



### 3. ESPECTROS DE EMISION.

Un paso más avanzado en el estudio inicial de las propiedades luminiscentes de las muestras recibidas, lo constituía el conocimiento de los espectros de emisión.

Toda respuesta catodoluminiscente, por débil que sea visualmente, puede acentuarse notablemente cuando la energía de excitación se aumenta. Y así, al pasar de los 2.000 - 3.000 voltios de que es capaz de dar un "Tesla", a energías de excitación del orden de los 5 a 20 Kilovoltios de un tubo normal de rayos catódicos, la emisión observada permite ser no sólo fotonetrada, si no, incluso, conocida en su composición espectral.

Con el método de excitación con rayos catódicos se dispone de una de las técnicas más poderosas para provocar la luminiscencia de muchos óxidos inertes a las radiaciones ultravioletas.

#### a) Tubo de rayos catódicos

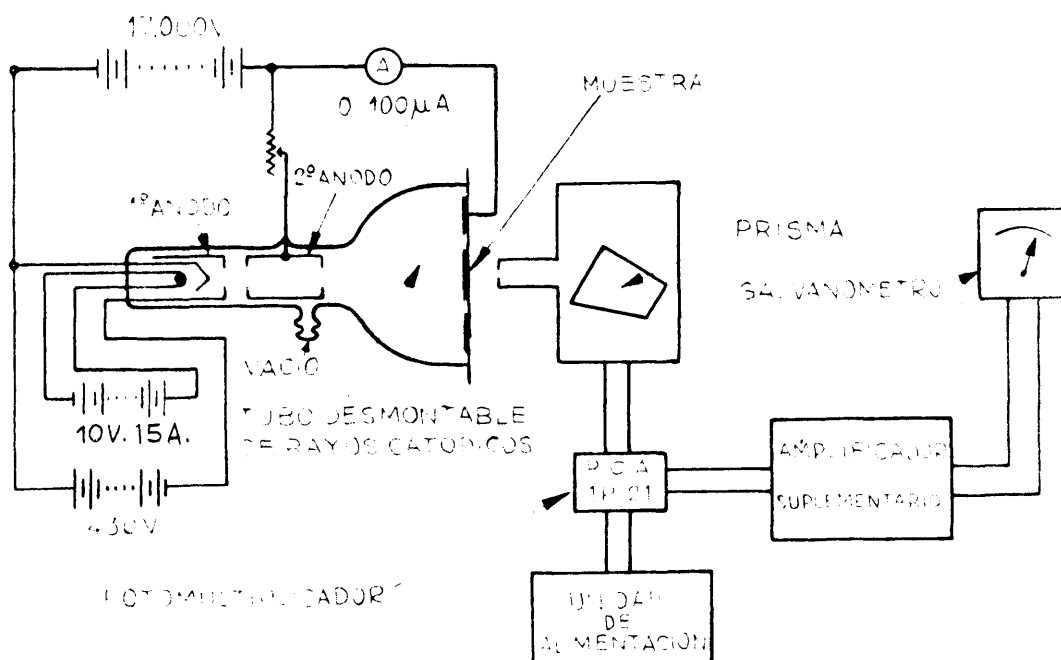
Para la obtención de las bandas de emisión hay que disponer, en primer lugar, de un sistema de excitación con rayos catódicos. Consiste éste, en esencia, de

un tubo desmontable con pantalla transparente -en cuya parte inferior se adhiere la muestra con colodión-, cámara electrónica y correspondientes aceleradores. El cámara electrónico consta de un filamento de caldeo (conectado a una batería de 10 voltios), un cátodo de wolframio, un primer ánodo de enfoque, con orificio de salida, alimentado con un potencial máximo de 450 voltios. La variación del potencial de este ánodo, que se consigue mediante una resistencia variable intercalada en serie, nos permite cambiar el enfoque, con lo que varía la superficie irradiada por el haz de electrones.

#### b) Espectro-radiómetro

Independientemente de la unidad de excitación catódica, pero en combinación con ella, va montado el espectro-radiómetro con su amplificación electrónica. En esquema este instrumento consta de un monocromador con colimador de entrada (que se hace coincidir con el manantial lumínico) y prisma rotatorio para seleccionar cada longitud de onda. El haz de salida incide sobre el fotocátodo de un fotomultiplicador, al que sigue una amplificación complementaria e instrumento de medida (Fig 3)

Como la sensibilidad del fototubo nos era co-



**Fig. 3 .- Dispositivo de excitación con rayos catódicos  
combinado con el espectro-radiómetro.**

nocida -determinada previamente mediante una lámpara patrón de wolframio, a cuya temperatura de color (o su equivalente en energía eléctrica) corresponde un bien conocido espectro de emisión- es fácil corregir cada medida con lo que puede trazarse las curvas objetivas de emisión para cada energía de excitación.

Tales curvas representan la energía relativa de emisión en función de la longitud de onda. Tomadas por puntos se llevan al papel milimetrado tras haber aplicado el factor de corrección que incluye la sensibilidad del fototubo y el tanto por ciento con respecto del pico más pronunciado.

En cada una de las gráficas se hace constar la muestra y la energía excitante expresada en Kilevoltios y microamperios por  $\text{cm}^2$ .

### c) Curvas de emisión

En este apartado se presentan las gráficas 4 (Fluka), 5 (Merck), 6 (Fairmount), 7 (Johnson-Matthey) y 8 (A.E.C.).

Obsérvese un máximo común a todas ellas coincidente con las  $510 \text{ m}\mu$ . Este máximo, predominante en las muestras procedentes de Fluka, Merck y Fairmount, culmi-

na en una banda estrecha característica de las tierras raras presentes.

La estructura electrónica de las tierras raras justifica esta propiedad (véase tabla III). Sabido es que las series de transición se caracterizan por la sucesiva ocupación por electrones de órbitas interiores que, en el desarrollo teórico de las capas electrónicas, quedaron sin ocupar. En este concepto el Lantano difiere de los anteriores elementos (Escandio e Ytrio) del mismo grupo (III A) que encabezan las series de transición correspondientes, en que es seguido no sólo por elementos de transición normales -relleno de la capa anterior inmediata- sino por una serie de elementos de transición interna que van llenando sucesivamente una capa mucho más profunda (4f). Es decir, que mientras el Lantano y el Hafnio (57 y 72) son elementos de transición ordinarios, los elementos comprendidos entre el Cerio y el Lutecio (58 a 71, ambos inclusive) constituyen una subserie de transición dentro de otra serie de transición normal.

Al estudiar, pues, el comportamiento físico de las tierras raras, se espera que aquellas propiedades que dimanen de transiciones electrónicas profundas del átomo se manifiesten siempre con cierta independencia del medio, toda vez que la protección que a las regiones internas prestan las capas electrónicas externas hace a tales fenómenos poco o nada sensibles a la influencia de los cam-

pos eléctricos de los iones o átomos vecinos.

Y así, los espectros de absorción de las disoluciones acuosas coloreadas de tierras raras se revelan como bandas estrechas. Y bandas estrechas son, asimismo, las de emisión luminiscente de tales iones, en estado sólido.

Comparéense las bandas de emisión de cualquier otro ión (activador) distinto de las tierras raras con las de éstas, y se verá que, son mucho más anchas e influenciadas (efecto Stark) por la naturaleza eléctrica o estructural de la red base.

Si la rendija de entrada al espectro-radiómetro se reduce al máximo, las bandas obtenidas se hacen aún más estrechas, individualizándose casi todas ellas, aisladamente, sobre el eje de las abscisas (estructura fina). Pero esto sólo puede hacerse con luminóforos de emisión relativamente intensa. Cuando la luminancia es pequeña, el espectro recogido es tan confuso que obliga a abrir más la rendija y entonces las bandas contiguas de la gráfica obtenida funden sus bases, si bien no llegan a alterar la definición de sus máximos cuya posición es lo que más nos interesa.

Las cuatro bandas que más destacan en la muestra procedente de Fluka (495, 510, 635 y 670  $m\mu$ ) revelan la presencia de Praseodimio (véase figura 4).

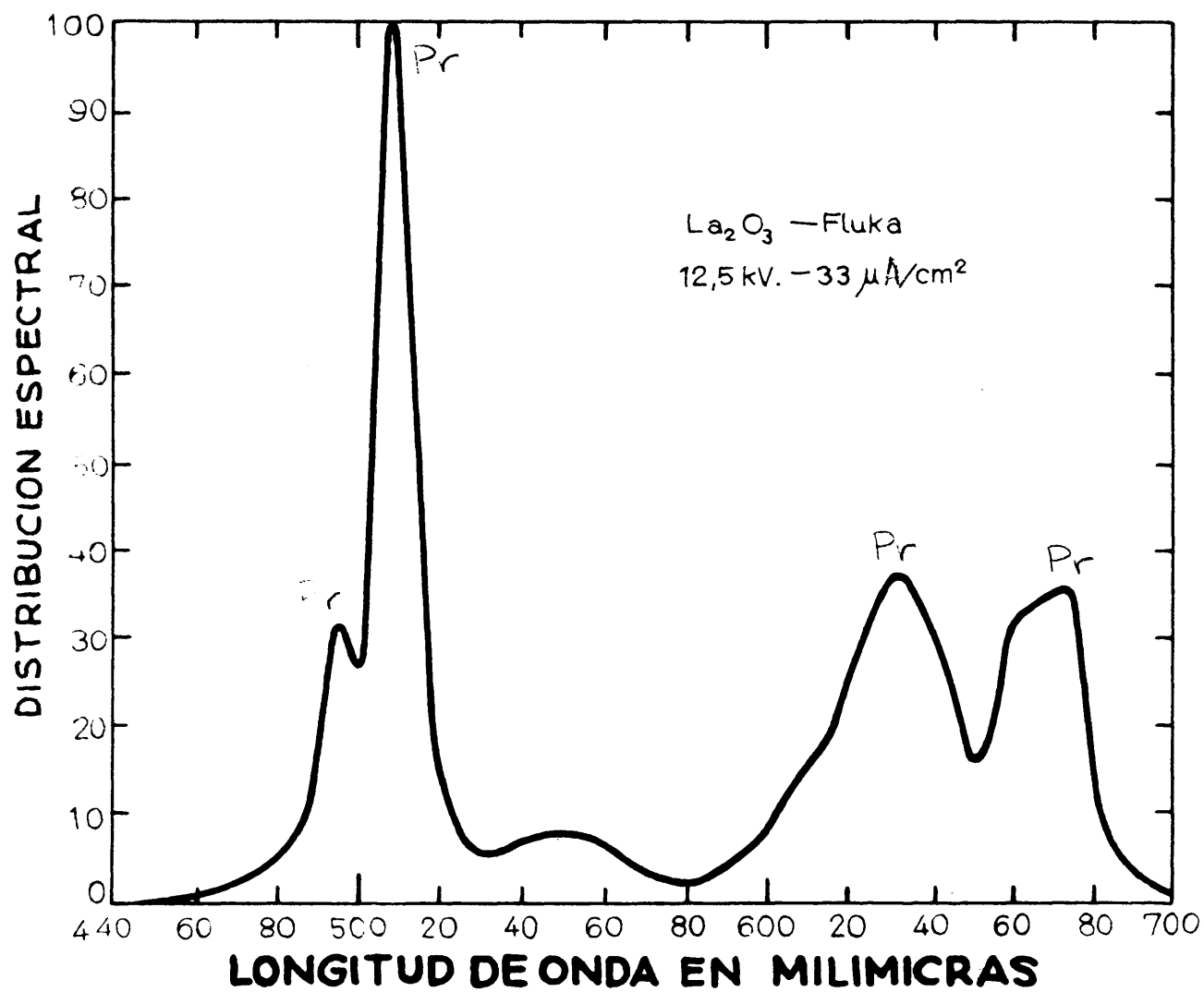


Fig. 4.

La curva de emisión de la muestra Merck (Fig 5) se muestra análoga a la anterior, sólo que la banda roja ( $635 \text{ m}\mu$ ) aparece más pronunciada (Europio o Samario).

El ligero desplazamiento hacia la derecha de esta misma banda en la de Fairmount (Fig. 6) también acusa la presencia del Samario.

La muestra de Johnson-Matthey (fig. 7) ofrece la catodoluminiscencia, por lo menos, del Praseodimio ( $495, 510, 635$  y  $670 \text{ m}\mu$ ) y del Erblio ( $550 \text{ m}\mu$ ). Aparece también una banda azul ( $450 \text{ m}\mu$ ), probablemente del Tulio, y otra verde ( $525 \text{ m}\mu$ ) que suponemos del Praseodimio.

La procedente de la A. E. C. resultó la más pura, ya que si bien al ser excitada con altas energías mostraban el espectro fluorescente del Praseodimio, fue la única, entre todas las muestras disponibles, que, al disminuir la densidad de corriente a unos  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  se anulaba prácticamente su luminiscencia, (fig. 8 ). El óxido de Lantano A. E. C. era, pues, el que mayor garantía ofrecía para la investigación que nos proponíamos.

A la identificación anticipada de impurezas en los óxidos de Lantano que acabamos de presentar, se llegó tras un estudio con arativo, activando intencionadamente el último  $\text{La}_2\text{O}_3$  citado (A.E.C.) con distintas tierras raras, resultados que fueron contrastados con los escasos



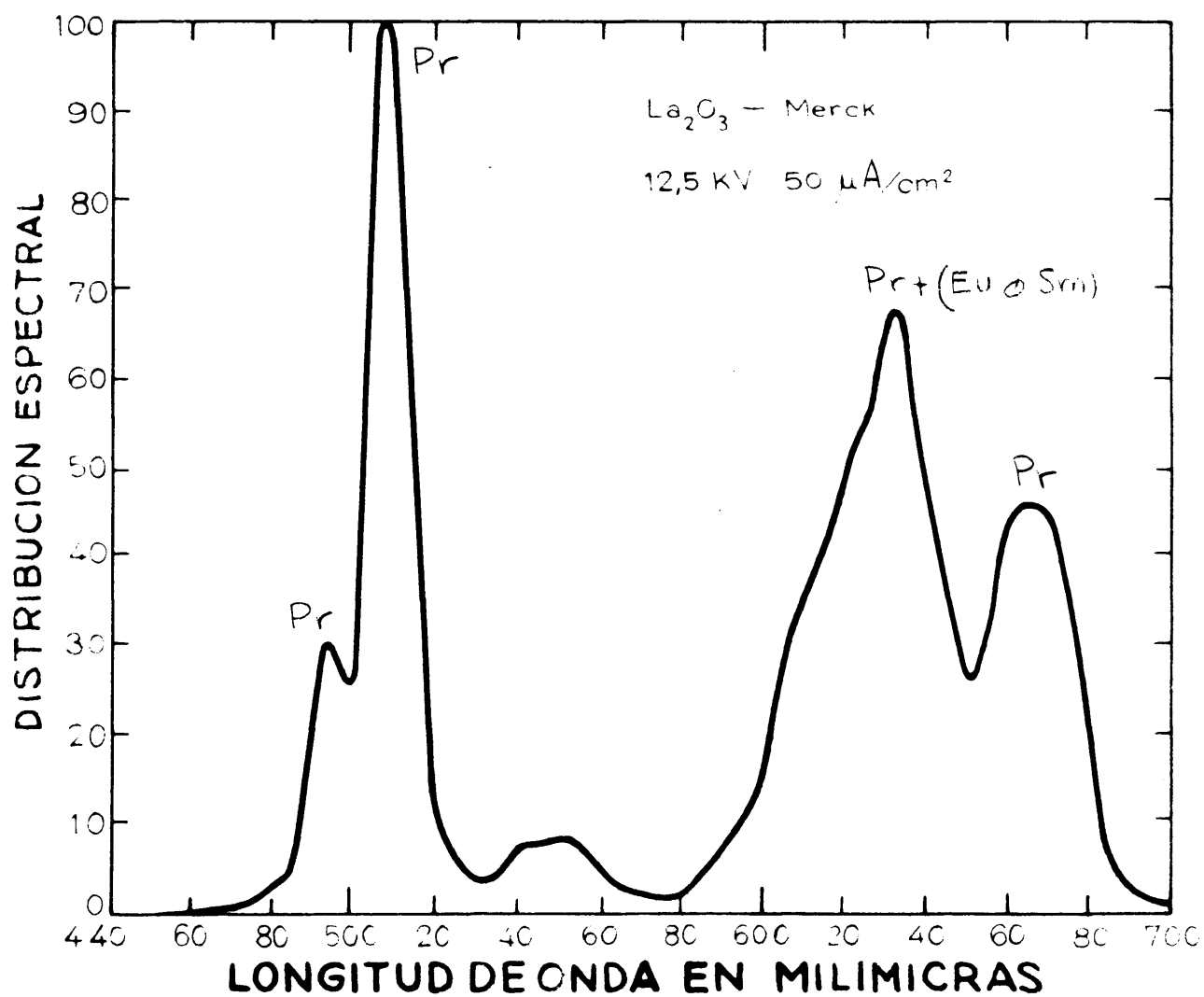


Fig. 5.

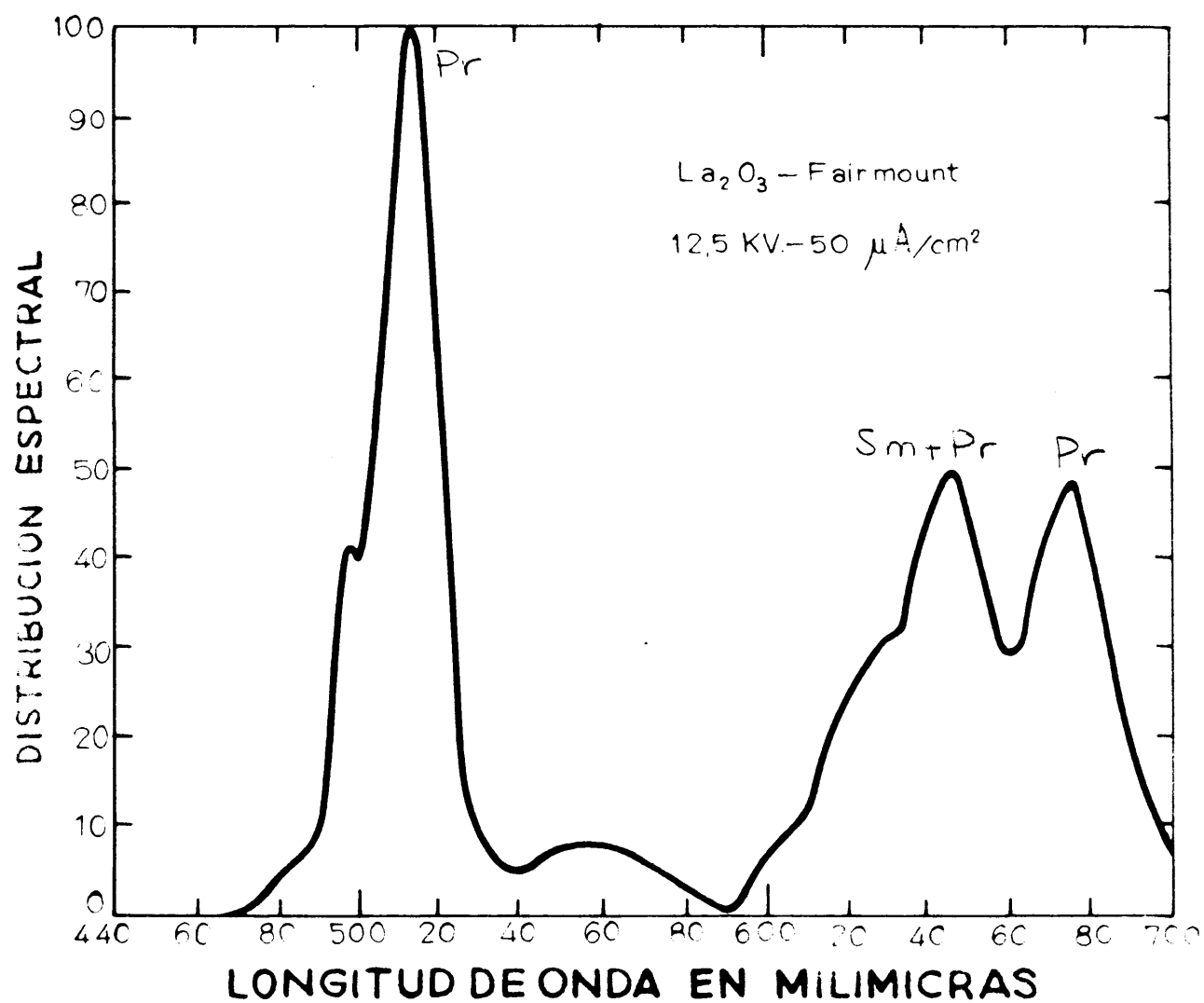


Fig. 6.

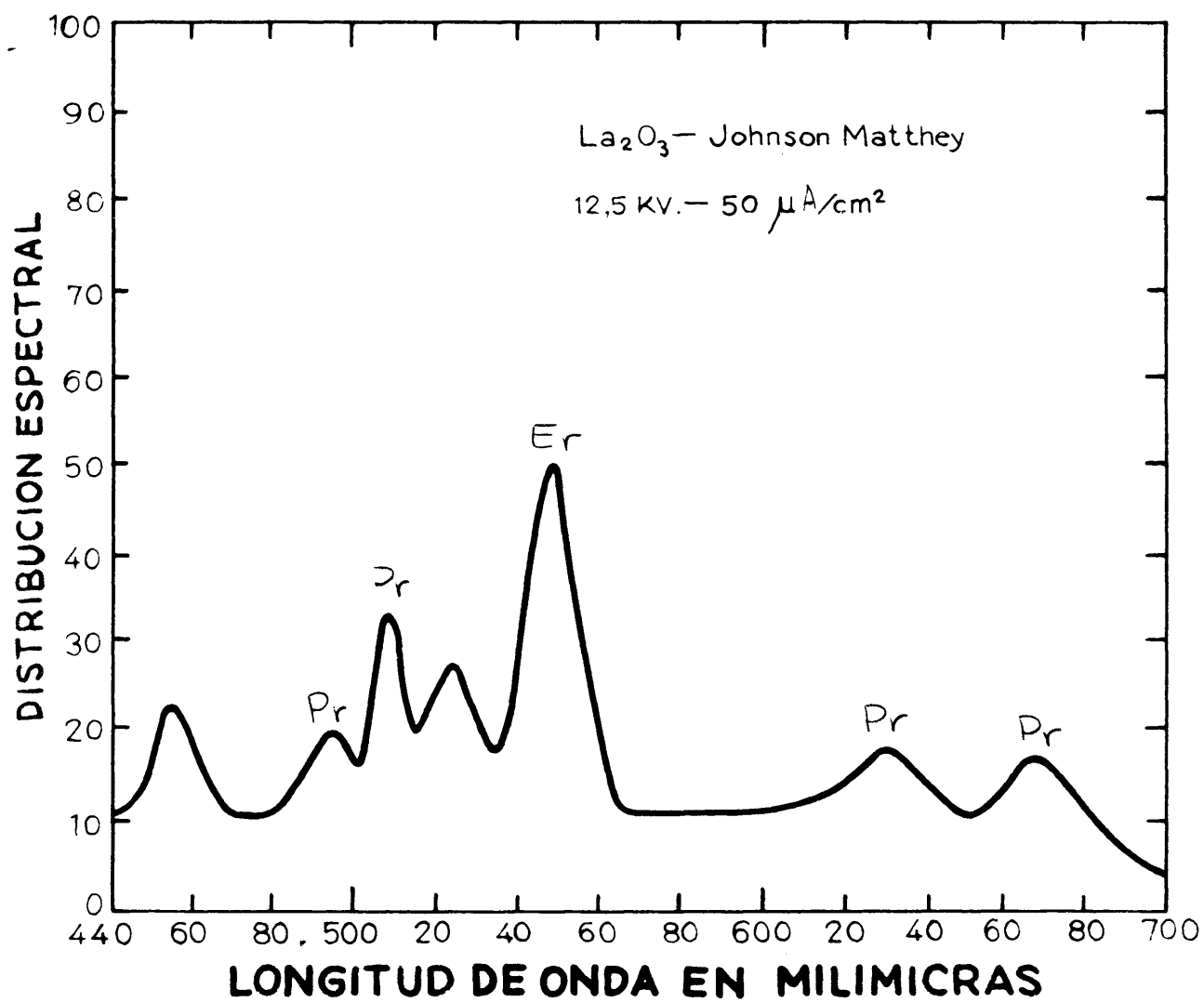


Fig. 7.

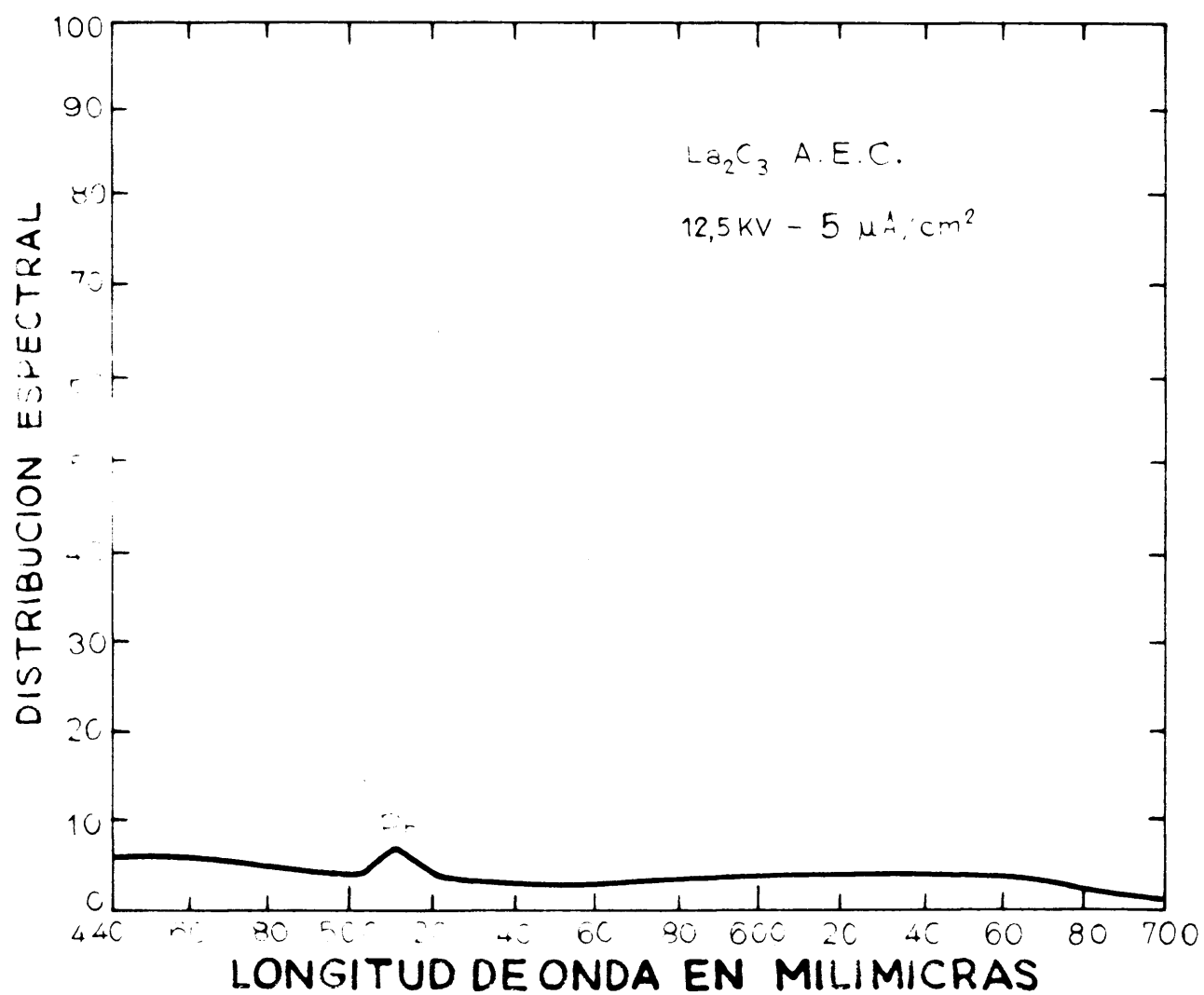


Fig. 8.

datos hallados en la bibliografía sobre fluorescencia de tierras raras en solución acuosa. De esta labor se informa detalladamente en los capítulos siguientes.

#### 4. ESTABILIDAD DE LAS MUESTRAS

Pronto fue advertido que muestras luminiscentes dejaban de serlo a las 2 horas de su calcinación cuando se las dejaba en sus navecillas expuestas al aire. Esta pérdida de luminiscencia, asociada a un visible aumento de volumen, así como de ganancia de suavidad al tacto, parecía denotar cambios estructurales, o, tal vez mejor, la conversión de fases cristalinas en amorfas.

Todo hacía suponer un efecto hidrolítico acompañado o no de carbonatación (\*). Y para averiguar la naturaleza de este cambio se recurrió al análisis de difracción con rayos X.

##### a) Espectrogramas de difracción con rayos X

Para evitar toda alteración que pudiera sufrir la muestra durante su exposición a los rayos X (4 horas), se utilizó un capilar (conteniendo la muestra a examinar) cerrado por ambos extremos, en lugar de emplear como se porte la usual "fibra" de vidrio.

---

(\*) Entre los minerales de Lantano existe, ciertamente, la Lantanita rómbica (carbonato de Lantano, Disprosio, y Cerio, hidratado con 8 moléculas de agua).

Los espectrográficas de la fig. 9 manifiestan claramente que el fenómeno de pérdida de luminiscencia, cuando una de estas muestras se abandona al aire, es debido, simplemente, a la conversión del óxido en hidróxido, a juzgar por la identidad de las líneas que aparecen en la muestra hidrolizada comparadas con las de un  $\text{La}(\text{OH})_3$  recién precipitado.



Fig. 9.- a)  $\text{La}_2\text{O}_3$  inmediatamente después de calcinado a  $1100^\circ$ .  
 b)  $\text{La}_2\text{O}_3$  calcinado a  $1100^\circ$  y expuesto durante 2 horas al aire.  
 c)  $\text{La}(\text{OH})_3$  recién precipitado.

Este hecho obliga, en toda experiencia de obtención de óxidos de lantano luminiscentes, a guardarlos inmediatamente, después de calcinados, en un buen desecador, o bien en tubitos de vidrio cerrados a la lámpara.

#### b) Consideraciones cristalográficas

Las tierras raras presentan, según Goldschmidt, tres modificaciones estructurales cúbicas (A, B y C) en sus sesquióxidos. El  $\text{La}_2\text{O}_3$  pertenece a la primera (A), en la cual se halla el Lantano coordinado con 7 oxígenos. Seis oxígenos ocupan los vértices de un octaedro cuyo centro lo constituye el Lantano. Y el oxígeno restante el centro de una de las caras triangulares, lo que distorsiona la unidad poliédrica al forzar una ligera separación entre los tres oxígenos que definen esta cara (8).

Landelli (9) estudia las formas cristalinas de los óxidos de las tierras raras por difracción con rayos X empleando la cámara de diagramas de polvo y la línea  $\text{Cu-K}_\alpha$ . En este trabajo se describen la existencia de tres tipos estructurales: 2 de ellos (exagonal y cúbico) corresponden a las modificaciones A y C de Goldschmidt, siendo el tercero no identificado. Según este mismo autor



el  $\text{La}_2\text{O}_3$  presenta las fases cúbica y exagonal simultáneamente, hasta la temperatura de  $500^\circ$  y sólo la fase exagonal a partir de los  $600^\circ$ . También señala la ausencia de átomos de oxígeno en la celdilla cúbica (red defectuosa) en todas las temperaturas a que aquella fase es estable.

En un estudio más reciente (10) se indica que a bajas temperaturas de calcinación los óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  presentan sólo una estructura indeterminada (correspondiente a la modificación B de Goldschmidt) mientras que el  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  una mezcla de fases cúbica e indeterminada. A partir de este último compuesto, y a medida que crece el número atómico, se observa una clara tendencia a la estructura cúbica con tanta mayor estabilidad cuanto más alta es la temperatura de calcinación.

tales contradictorias referencias indican que, por hoy, la cristalografía de los óxidos de las tierras raras aún está por decidir. Una nota común destaca, no obstante en estos estudios: que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  es una red defectuosa, en el doble sentido de poseer vacantes de oxígeno y de hallarse distorsionada, propiedad que, como es sabido, es general de retículos cristalinos base de todo sistema luminescente inorgánico.

Por nuestra parte, experimentalmente, nos he-

Líneas de difracción de rayos X obtenidas con la cámara de polvo

mD =Muy débil; D = Débil; R = Regular; F = Fuerte.

mos asomado tan solo al panorama estructural con el fin de comparar entre sí los espectrogramas de difracción obtenidos con muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  calcinadas a distintas temperaturas y atmósferas (aire, nitrógeno e hidrógeno), diagramas que, a su vez, se han relacionado con los adoptados como patrón por la A.S.T.M. (Index of X-Ray Powder Diffraction Patterns). En la tabla II se reúnen los resultados obtenidos con una cámara de difracción de rayos X para polvo (tipo Torres) y empleando como radiación la  $\text{Fe-K}_\alpha$  con exposición de 3 horas. Véase la parcial concordancia de líneas y la presencia de otras que no coinciden con las tabuladas en los patrones, todo lo cual muestra que la estructura cristalina de tales óxidos es más compleja de lo que de momento puede parecer.

## 5. ANALISIS ESPECTROGRAFICO

El análisis espectrográfico sigue siendo uno de los métodos más expeditivos para determinar sobre la presencia o ausencia de una impureza metálica.

El ideal de establecer métodos de análisis de impurezas "traza" que, sin previa concentración y con aquella prontitud y comodidad peculiares de los métodos físicos, permita la investigación de una sustancia, tiene en la luminiscencia otro instrumento ventajoso, pues, a su alta sensibilidad, cuando otros métodos fallan, une las ventajas de no precisar más que unos centigramos de sustancia y la de no alterar en lo más mínimo, la naturaleza del material problema. Pero éstas son aplicaciones que sólo tienen éxito en casos de impurezas determinadas y de circunstancias muy especiales que, por hoy, no pueden constituirse aún en "método" analítico, sino en recurso ocasional de especialistas (11).

La luminiscencia de productos convencionales radica, por lo común, en la presencia de un activador (ión metálico en solución sólida en cantidad inferior a 0,01 %). Si un luminóforo cristalino no da, en condiciones determinadas de excitación, la respuesta esperada (luminiscencia y espectro de emisión), el especialista ha de opinar inmediatamente que el material base no

tiene el grado de pureza necesario para que el activador trabaje con su normal rendimiento (interferencia de otros iones).

En nuestro caso el "ensayo luminoso" tiene otra significación. Un material ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) del que, por lo ya expuesto, no debe esperarse luminiscencia bajo bombardeo con rayos catódicos, acusa, al emitir luz de composición espectral bien definida, la presencia de activadores no intencionados (impurezas). ¿Puede el análisis espectrográfico precisar, al menos, de que impureza se trata?

Un preliminar espectroanálisis llevado a cabo con el espectrógrafo Bausch and Lomb de dispersión media (óptica de cuarzo) no reveló traza alguna de metales pesados, antes ni después de tratamiento con sulfhídrico. Desde luego, las impurezas había que buscarlas en las tierras raras. Pero el reconocimiento de éstas presenta dificultades. Intentando superarlas se acudió a otro espectrógrafo de mayor dispersión (Hilger -3 metros de distancia focal- sistema Littrow) utilizando electrodos de grafito (National Special U.S.A.), película fotográfica Kodak ortocromática y la técnica de arco. Ninguna línea de tierra rara pudo reconocerse. De haberlas, quedaban enmascaradas con las bandas del  $\text{La}_2\text{O}_3$  y del Cianógeno.

Para tener criterio sobre la viabilidad del espectroanálisis se practicó un examen de comparación

con una muestra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a la que se había incorporado Praseodimio en la concentración de  $10^{-2}$  át. por mol de sustancia base, pudiendo reconocerse, aunque con las dificultades inherentes al fondo del espectro, algunas líneas de esta tierra rara. Para concentraciones menores los resultados no ofrecían seguridad.

Un análisis posterior empleando un espectrógrafo de red (6,4 metros de curvatura con 5670 líneas por centímetro), tampoco indicó la presencia de tierras raras en ninguna de las muestras disponibles de óxido de Lantano. Utilizando este poderoso medio pudieron reconocerse en un  $\text{La}_2\text{O}_3$ , al que se había incorporado Pr ( $10^{-3}$  át. por mol) y Sm ( $10^{-4}$  át. por mol), líneas de ambos elementos. Tales concentraciones parecían límites a fines de identificación espectroanalítica, pues, al reducirlas dejaban de reconocerse las adiciones.

En definitiva, el examen espectrográfico de tierras raras en los óxidos de Lantano "vírgenes" no dio resultados positivos, lo que, a la vista de los obtenidos cuando se incorporaban tierras raras deliberadamente, permitía establecer que la concentración de éstas -revelada por catodoluminiscencia- era inferior a  $10^{-3}$  ó  $10^{-4}$  át. por mol de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Más adelante se describirá el intento de fijar el orden de dicha concentración por catodoluminiscencia.

## 6. SOBRE LA ELIMINACION DE TIERRAS RARAS EN EL $\text{La}_2\text{O}_3$

### a) Métodos clásicos

Difícil y tediosa resulta la separación, entre sí, de los elementos que residen en la casilla del Lantano. El problema químico está, como es sabido, en que las pequeñas diferencias que caracterizan a tales iones apenas afectan a los electrones de valencia.

El hecho de que el radio iónico de las tierras raras (véase tabla III) disminuya regularmente desde el Lantano al Lutecio - esta particularidad, conocida como "contracción de lantánidos", va asociada a pequeñas diferencias de basicidad en los hidróxidos, solubilidad de algunos compuestos, etc - pudo ser aprovechada por la industria en el intento de aislar aquellas. Sin embargo, tales diferencias no son lo suficientemente acusadas para permitir la total separación de los elementos (12).

Al empezar, siendo algunos minerales ricos en determinadas tierras y muy escasos, o nulos en otras, el beneficiar aquellos ya es objeto, de por sí, de un problema particular. Y así, se procede de diferente modo según se trate de arenas monacíticas o de minerales del tipo de la Lantanita, Allanita, Cerita, Gadolinita,



TABLA III

Las Tierras Raras con expresión de sus  
grupos cuánticos, radio iónico y valencia.

Elemento	Z	Grupos cuánticos											Radios iónicos en crist. talón	Valencia
		1	2	3	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s		
La	57	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,22	III
Ce	58	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,18	III y IV
Pr	59	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,16	III, (IV en óxidos)
Nd	60	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,15	III, (IV dudosa aún en óxidos)
Pm	61	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2		
Sm	62	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,13	III, II (con difi- cultad)
Eu	63	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,13	III y II
Gd	64	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,11	III
Tb	65	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,09	III, (IV en óxidos)
Dy	66	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,07	III
Ho	67	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,05	III
Er	68	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,04	III
Tm	69	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,04	III
Yb	70	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	1,00	III y II
Lu	71	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2	0,99	III

etc.

Sea cual fuere el método inicial pertinente, el paso inmediato consiste en separar las tierras raras en dos grupos históricos: 1) Las tierras "céricas" (conteniendo Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio, Samario, Europio y Gadolinio) ; 2) Las tierras "ytrícas" (conteniendo además del Ytrio, los elementos Terbio, Eripresio, Holmio, Erblio, Tulio, Yterbio y Lutecio). Este primer fraccionamiento, llevado a cabo, por lo común, por precipitación de las tierras raras como sulfatos dobles de sodio o potasio, se basa en la mayor solubilidad de las sales correspondientes de los elementos del segundo de los grupos citados. Los apuros comienzan, realmente, cuando cada uno de los grupos ha de someterse a cristalización fraccionada.

En lo que respecta a la purificación del Lantano, por pertenecer al grupo "cérico", tendremos que eliminar los elementos trivalentes que le acompañan (13).

Todas las tierras raras son trivalentes, aunque algunas de ellas pueden presentar otra valencia. De tal privilegio hay que sacar partido. Así, la polivalencia del Ce (III y IV), en disolución, facilita la extracción total de este elemento (método del bromato). El Pr, Tb, y muy probable el Nd, tienen tendencia a un grado su-

perior de valencia, pero sólo en forma de óxidos, por lo que son sumamente difíciles de separar por cristalización fraccionada. El Eu ( y con dificultad el Sm) adquieren también la valencia II, de ahí que mientras la eliminación del Eu se realiza totalmente, la del Sm cuesta más trabajo. Queda el Gadolinio, último elemento del grupo cérico, el cual si bien sólo presenta la valencia III, puede separarse por cristalización del Lantano con más facilidad que el Pr y el Nd, dada su lejanía de aquel elemento.

Por cuanto se ha expuesto resulta que el Prasodimio, en las operaciones usuales de fraccionamiento sistemático, es uno de los elementos más rebeldes a su eliminación en los compuestos de Lantano. Este hecho, unido a la propiedad de poseer una fuerte fluorescencia, explica su presencia, como contaminante, en todos nuestros óxidos de Lantano.

Con el fin de afinar la separación de este elemento se recurre a la fusión con nitratos para pasar el Pr y el Tb a la forma tetravalente, de lo que sigue su extracción, en frío, con ácidos diluidos no reductores. A este método nos hemos remitido en nuestro laboratorio (10 extracciones) pero sin resultado práctico.

Para la eliminación del Praseodimio en los  $\text{La}_2\text{O}_3$  procedentes de Fluka, Merck, Fairmount y, especialmente, en el de Johnson-Matthey, se habrán llevado a cabo, tal vez, más de 100 cristalizaciones (14) de los nitratos dobles de Magnesio. Pero, como hemos visto, si tal laboriosidad puede llegar a vencer la prueba analítica espectrográfica no ha resistido a la catodoluminiscente.

Sólo un nuevo y revolucionario método basado en el empleo de resinas de cambio iónico, si no ha resuelto en su totalidad este problema, ha hecho posible, al menos, un gran avance en la separación de tales elementos.

#### b) Empleo de resinas de cambio iónico

Este método, lejos de sustituir al clásico, le complementa -al menos por hoy- en casos particulares.

El cambiador de ión es una resina insoluble en el medio en que opera, pero dotada de la facultad de intercambiar sus grupos ácidos o básicos con cationes o aniones de la disolución, fijando éstos a su superficie, es decir, insolubilizándolos por combinación o ad-

adsorción. Un tratamiento ulterior con un eluyente ácido o alcalino —dependiente en naturaleza y concentración del carácter del adsorbente— determina la liberación de los iones retenidos, permitiendo su recuperación.

Las resinas sintéticas de cambio iónico están constituidas por polímeros conteniendo grupos funcionales, sulfónicos, amínicos, etc, reemplazables. Es precisamente esta facilidad de reemplazamiento, unida al grado de acidez o basicidad del ión o grupo iónico reemplazable, lo que da al adsorbente sensibilidad de cambio y selectividad.

Muchos son ya los trabajos publicados sobre la aplicación de este método al refinado de tierras raras. En cuanto a la purificación del  $\text{La}_2\text{O}_3$  recogemos las siguientes citas:

1) Sieglar (15) estudia la separación del Pr, Nd y La con el empleo de la resina Dowex 50. Adsorbidos los tres elementos en la columna procede a separarlos con solución eluyente de ácido cítrico a distintos pH (adición de amoníaco). Según este autor se obtiene la total eliminación, en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , del Pr y Nd, aunque no fue posible separar entre sí los dos últimos.

2) Russell y Pearce (16) separan también, por adsorción selectiva, el Praseodimio del Lantano utilizan

de la zeolita sintética "Crystallite 20".

3) Fith y Russell (17) no sólo separan el Lantano sino que proponen su determinación cromatográfica semi-micro cuantitativa en las tierras óxíacas. El método se basa: a) En el hecho de que el Lantano es preferentemente adsorbido por las resinas Nalcite (Dowex 50) o Amberlite IR-120. b) En la diferencia de estabilidad de los complejos de las tierras raras con los ácidos iminoacéticos.

Esta técnica consiste en acondicionar la columna y hacer pasar por ella la solución de tierras óxíacas, con lo que quedan adsorbidas en su totalidad. La solución eluyente es el ácido hidrazinediacético, utilizándose a sucesivos pH para extraer todas las tierras. Al fin sólo queda en la columna el Lantano, el que se extrae con ácido nitrilotriacético neutralizado con  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta un pH de 7,5-8. De esta solución se precipita el Lantano en forma de oxalato y se calcina para transformarlo en óxido.

De las tres referencias citadas, la última es la que ofrece más garantía, tanto por los resultados alcanzados como por ser las resinas empleadas en este trabajo las mismas que adopta la A.E.C. en la purificación del  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Estas circunstancias, y la oportunidad de ha-

ber establecido contacto con el Dr. D. S. Russell, a la sazón residente en Canadá (National Research Council - Ottawa), nos movió a escribir a este autor en demanda de una muestra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  refinado. A su gentileza y liberalidad debemos la provisión de suficiente  $\text{La}_2\text{O}_3$  de alta pureza que, con las reservas del facilitado por la A.S.C., nos permitía, sin agobios, proseguir nuestro trabajo.

## II. CATECOLUMINISCENCIA DEL $\text{La}_2\text{O}_3$ ACTIVADO CON TIERRAS RARAS

### 1. INCORPORACION DE ACTIVADORES

Se dispone de un  $\text{La}_2\text{O}_3$  de alta pureza. La suficiente para que su excitación con rayos catódicos de cierta energía (12,5 Kv - 5  $\mu\text{A}$ ) no dé apenas respuesta luminiscente. se trata ahora de incorporar a este óxido, sucesivamente, activadores diversos, y estudiar los efectos luminiscentes que puedan resultar.

Cada respuesta —cuando la hubiere— en función de la concentración del activador, puede darnos la medida de la sensibilidad del  $\text{La}_2\text{O}_3$  al elemento incorporado. Y, a su vez, el registro de los espectros de emisión ha de servir para identificar las impurezas normales en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  cuando es éste luminiscente sin previa y deliberada adición de activadores.

El alojamiento en una red cristalina (cristal base) de un elemento extraño (impureza) constituye, en nuestro caso, una reacción de estado sólido. La elevada temperatura de cristalización permite al ión extraño difundir, incorporándose, al cristal en formación, como sustituyente de red. Puede ya darse por descontado el que así ocurra dada la gran semejanza de las tierras raras con su cabeza de



serie.

Para facilitar esta incorporación, lo único a poner, por nuestra parte, es que antes de ingresar en el horno las muestras "mezcla" sean éstas lo más homogéneas posibles. Con este fin, quizá la mejor homogeneidad se lo grase precipitando con  $\text{NH}_4\text{OH}$  una disolución de Lantano conteniendo también el activador en la concentración deseada. Tal mezcla de hidróxidos (el de Lantano y el de la tierra rara adicionada) puede considerarse como la mejor forma de preparar una muestra antes de someterla a calcinación. Sin embargo, la ligera solubilidad de estos hidróxidos hace dudosa la total precipitación del actiador, a la sazón presente en concentraciones inferiores a 0,0001 partes por 100 de agua. Además, a efectos luminescentes y cuando hemos probado con concentraciones de activador superiores al 1 %, hemos observado que ninguna ventaja práctica reportaba aquella preparación al compararla con la simple y cómoda técnica de adsorber, en una cantidad pesada del material base, en polvo, el justo volumen de solución conteniendo el activador en la cantidad pertinente. A este respecto conviene que el volumen de líquido adicionado no sea excesivo, sino el necesario para que humedezca justamente el material pulverulento a activar. La cocción hará lo restante.



La cantidad de solución viene a ser del orden de 0,3 c.c. por decigramo de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Conociendo la pérdida de peso del  $\text{La}(\text{OH})_3$  desecado, cuando se calcina a  $1.000^\circ$ , se sabe la cantidad de muestra de  $\text{La}(\text{OH})_3$  de que hay que partir. Por otro lado, una simple proporción nos da la cantidad a pesar del óxido correspondiente de tierra rara que, solubilizada, disuelta y enrasada a un volumen determinado, nos dé la concentración necesaria para que su incorporación definitiva al  $\text{La}_2\text{O}_3$  venga a ser del orden de  $10^{-3}$  át. gramo de tierra rara por mol de sustancia base.

Las tierras raras de que se disponía (óxidos de Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm e Yb, además de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) procedían de la firma Johnson-Matthey de Inglaterra. Todas ellas refrendadas con el correspondiente certificado espectroanalítico ("Specopure") de pureza.

El coste elevado de estos óxidos no nos permitió adquirir mas que cantidades relativamente pequeñas, en ningun caso superiores a 100 mg. Pero también eran pequeñas las cantidades que nuestras experiencias requerían. Lo importante era solubilizar estas tierras raras para poder preparar soluciones de partida de adecuada concentración.

a) Preparación de soluciones conteniendo el activador

Supongamos, como ejemplo, que vamos a probar con Samario.

Peso molecular del  $\text{La}_2\text{O}_3 = 325,8$

" "  $\text{Sm}_2\text{O}_3 = 348,7$

Si 1 mol de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ha de contener  $10^{-3}$  át.gramo de Sm  
 0,1 gr. " " contendrá  $\frac{1}{325,8} 10^{-4}$  át.gramo de Sm

Y puesto que  $\frac{1}{325,8} 10^{-4}$  Sm (0,3 c.c.) equivale a

$$\frac{1}{325,8} 10^{-4} \times \frac{1}{2} 348,7 \text{grs. de } \text{Sm}_2\text{O}_3$$

si se quiere preparar una solución de 250 c.c. habrá que disolver

$$\frac{250}{0,3} \times \frac{1}{325,8} 10^{-4} \times \frac{1}{2} \times 348,7 = 0,0446 \text{ grs. de Sm}$$

y enrasar a 250 c.c.

Desecado a  $100^\circ$  el  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  de que disponíamos se pesaban 0,0446 grs., en una cápsula de porcelana, se agregaban -bajo vitrina- ácido nítrico en ligero exceso sobre el calculado, y se calentaba en baño de vapor

hasta sequedad. La operación se repetía hasta la total disolución del óxido, se evaporaba a sequedad reiteradamente con adición de agua destilada (eliminación del nítrico libre), se trasladaba el nitrato obtenido al matraz aforado y se enrasaba éste finalmente.

Con 0,1 gr. de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 0,3 c.c. de esta solución se obtenía un  $\text{La}_2\text{O}_3$ :  $10^{-3}$  Sm. Cuando se deseaba disminuir la concentración a  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ , etc, át./mol se diluía una parte de aquella solución madre a 10, 100, etc, veces. Y cuando interesaban concentraciones mayores (raras veces) se preparaban expresamente soluciones de poco volumen. Lo que importaba era humedecer 0,1 gr. de  $\text{La}_2\text{O}_3$  con 0,3 c.c. de solución.

#### b) Dosificación

La diferencia de peso del  $\text{La}(\text{OH})_3$  -desechado a  $100^\circ$ -, antes y después de calcinarlo a  $1.000^\circ$  manifestaba siempre una pérdida algo mayor que la diferencia teórica de pesos entre el hidróxido y el óxido. Tal diferencia, del orden de un 5-6 %, había que tenerla en cuenta en la pesada de la muestra. Y así, para operar con 0,1 gr. de  $\text{La}_2\text{O}_3$  se pesaban 0,122 gr. de  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

En el mismo vidrio de reloj, en el que se aca-

baba de efectuar la pesada, se agregaban sobre el  $\text{La}(\text{OH})_3$  0,3 c.c. de la solución del activador mediante una micropipeta graduada en centésimas. Esta muestra se secaba a estufa a unos  $100^\circ$ , tras lo cual, se trasladaba, con el auxilio de una espátula de plástico, a un pequeño mortero de ágata para su homogeneización manual. De aquí sólo restaba ya su paso al crisol, navecilla, etc, de material apropiado, para ser ingresada en el horno.

Aunque los errores que pudieran realizarse en este modo de operar llegaran a suponer, a lo sumo (muy improbable), desviaciones del orden de la mitad o del doble de la concentración intentada, poca importancia tendría este error si se tiene en cuenta que los cambios de intensidad en la emisión catodoluminiscente sólo suelen apreciarse distintivamente al variar, por lo menos, en media unidad logarítmica la concentración del activador.

## 2. COMPORTAMIENTO DEL $\text{La}_2\text{O}_3$ ACTIVADO CON TIERRAS RARAS

En la tabla IV se reúnen los resultados obtenidos (color natural y catodoluminiscente) del  $\text{La}_2\text{O}_3$  Russell activado con distintas tierras raras en la concentración de  $10^{-3}$  g./mol.

En general la calcinación en atmósfera de aire suele dar un color natural rosáceo, o débilmente testado, con muy ligeros cambios de matiz según la tierra rara incorporada. En atmósfera de hidrógeno este color resulta invariablemente blanco -excepto la hecha de la muestra activada con Cerio-, sobre todo, no excediendo de la concentración indicada.

El rendimiento catodoluminiscente, cuando la respuesta es positiva, se favorece al calcinar en atmósfera de hidrógeno, lo que es lógico si se considera que el color blanco obtenido reduce a un mínimo la absorción parcial de la propia fluorescencia.

### a) Coloración

A la vista de la tabla IV y en lo que a la coloración natural de los productos se refiere, parece evidente que si con atmósfera oxidante se obtiene siempre un co-

Tabla IV

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> purificado con resinas de cambio iónico y activado con tierras raras

Activador 10 <sup>-3</sup> át.gramo/mol	Calcinación a 1100° durante 2 horas en atmósfera de	Color del producto	Respuesta (visual) a los R. C.	Observaciones
Ce	Aire	Blanco		Ce III
	Hidrógeno	Blanco-amarillento		
Pr	Aire	Rosa	R. Verde amarillo	
	Hidrógeno	Blanco	P. " "	
Nd	Aire	Blanco tostado		
	Hidrógeno	Blanco		
Sm	Aire	Tostado muy débil	P. Naranja	Según certificado el Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contiene algo de Eu
	Hidrógeno	Blanco	P. " "	
Eu	Aire	Rosa tostado	P. Naranja rojizo	
	Hidrógeno	Blanco	P. " "	
Gd	Aire	Rosa muy débil	md. Naranja	Presencia de Sm y Eu en el Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Hidrógeno	Blanco	D. " "	
Dy	Aire	Tostado muy débil	R. Amarillo	
	Hidrógeno	Blanco	P. " "	
Er	Aire	Tostado muy débil	R. Verde	
	Hidrógeno	Blanco	P. " "	
Tm	Aire	Tostado muy débil	R. Azul	Contiene algo de Er
	Hidrógeno	Blanco	P. " "	
Yb	Aire	Blanco		
	Hidrógeno	Blanco		
Lu	Aire	Tostado muy débil		
	Hidrógeno	Blanco		

md = Muy débil; D = Débil; R = Regular; F = Fuerte.

lor rosa o tostado y en atmósfera reductora un blanco invariable (excepción de Cerio), la causa responsable ha de ser, necesariamente, alguna impureza no intencionada de valencia variable, ya que cuando se incorporan tierras raras de una sola valencia posible (las trivalentes Gd, Dy, Er, Tm y Lu) la dualidad de colores observada, al variar de atmósfera, no tiene razón alguna de ser.

Aquella impureza es, indudablemente, el Praseodimio (valencia III y IV). Esta afirmación la basamos en dos hechos fácilmente observables:

1º) De todas las adiciones efectuadas de tierras raras, y a igualdad de concentración, el color obtenido más pronunciado (rosa) corresponde al Praseodimio.

2º) Como ya sabemos, el Praseodimio no está ausente en ninguna de las muestras, ni aún habiendo sido purificadas mediante resinas de cambio iónico (véase el pico del Er  $-510 \text{ m}\mu$  - en todas las curvas de emisión catodoluminiscente).

En cuanto al Cerio, siendo el  $\text{CeO}_2$  blanco, había que suponer que el color amarillento obtenido en atmósfera reductora se debiera al Cerio III. La bibliografía (18), no obstante, asigna al  $\text{CeO}_2$  diversos colores. Para Hannelsberg este óxido es gris azulado, según Burger verde amarillento y según Popp y Dennis blanco. Hubo necesidad de realizar la



experiencia de calcinar un  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  -preparado por nosotros a partir de oxalato- en atmósfera de hidrógeno, para ver que el color "gris claro amarillento" del  $\text{CeO}_2$  obtenido podría justificar la tonalidad amarillenta del  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-3}$  Ce consignada en la tabla IV.

#### b) Espetros de emisión fluorescente

Hemos visto (tabla IV) que, de todas las tierras raras ensayadas como activadoras del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sólo dan respuesta luminiscente los siguientes elementos: Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er y Tm. Pasemos ahora a considerar con detalle cada uno de los resultados. Desde luego, todos los espectros de emisión que presentamos en este apartado corresponden a las muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  de la tabla IV, incorporando el activador intencionado en la concentración de  $10^{-3}$  át. por mol y calcinadas en atmósfera de hidrógeno. El registro de las curvas de emisión se ha realizado a la temperatura ordinaria.

#### Cerio

En general la fluorescencia producida por este elemento cae en el ultravioleta. Así lo vemos como activador de algunos luminóforos comerciales a base de fosfa-

tes y silicatos para lámparas fluorescentes de eritema (terapia de ultravioleta).

Kröger y Bakker (19) lo ensayan en el  $\text{LaBO}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  obteniendo en todos ellos emisión ultravioleta.

En el visible (tabla IV) no hemos observado emisión alguna del Ce en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Pero es de suponer que este mismo sistema emita en el ultravioleta a juzgar por las referencias dadas.

### Praseodimio

Según la bibliografía, este elemento, en la mayoría de los compuestos en que actúa como activador, presenta dos bandas fluorescentes dominantes: VERDE y ROJO (20) siendo la primera mucho más fuerte que la segunda, lo que justifica que, en nuestra primera observación visual, sólo hayamos apreciado por autoluminiscencia el color verde amarillento.

Los únicos autores que citan concretamente la fluorescencia del Pr activando al  $\text{La}_2\text{O}_3$  son Gobrecht y Tomasehek (21) limitándose a decir solamente que el Pr, embebido en una sal de Lantano, no es fluorescente en solución ni en estado sólido; y que si esta sal, contaminada con Pr, se calcina a óxido, el producto obtenido ofre-

es una magnífica fluorescencia verde. Estos autores no registran el espectro de emisión y, por lo tanto, nada dicen sobre el número de bandas y la posición de éstas.

En la figura 10 damos la curva de emisión del  $\text{La}_2\text{O}_3$  al que se ha incorporado Praseodimio. Aparecen en ella cuatro bandas de emisión con pico en 495, 510, 635 y 670  $\text{m}\mu$ , siendo la más fuerte la 510. Véase en las curvas siguientes que este pico aparece siempre indicando la presencia del Pr, como impureza no eliminada en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Recientemente, Swindells (22), estudiando la luminiscencia del oxicloruro de lantano activado con Praseodimio y Samario, y empleando la misma técnica de medida que nosotros, registra cuatro bandas de emisión idénticas a las nuestras sólo que ligeramente desplazadas hacia menores longitudes de onda (influencia de la red).

### Neodimio

De este elemento, según la bibliografía, se han observado dos bandas fluorescentes (azul y verde), cuando activa al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (23), y otras dos (verde e infrarrojo) cuando activa al  $\text{CaO}$  o al  $\text{CaSO}_4$  (24). Por nuestra parte empleando una energía excitante de 12,5 Kv - 8  $\mu\text{A}$  no pudimos apreciar banda alguna, excepto las del Praseodimio

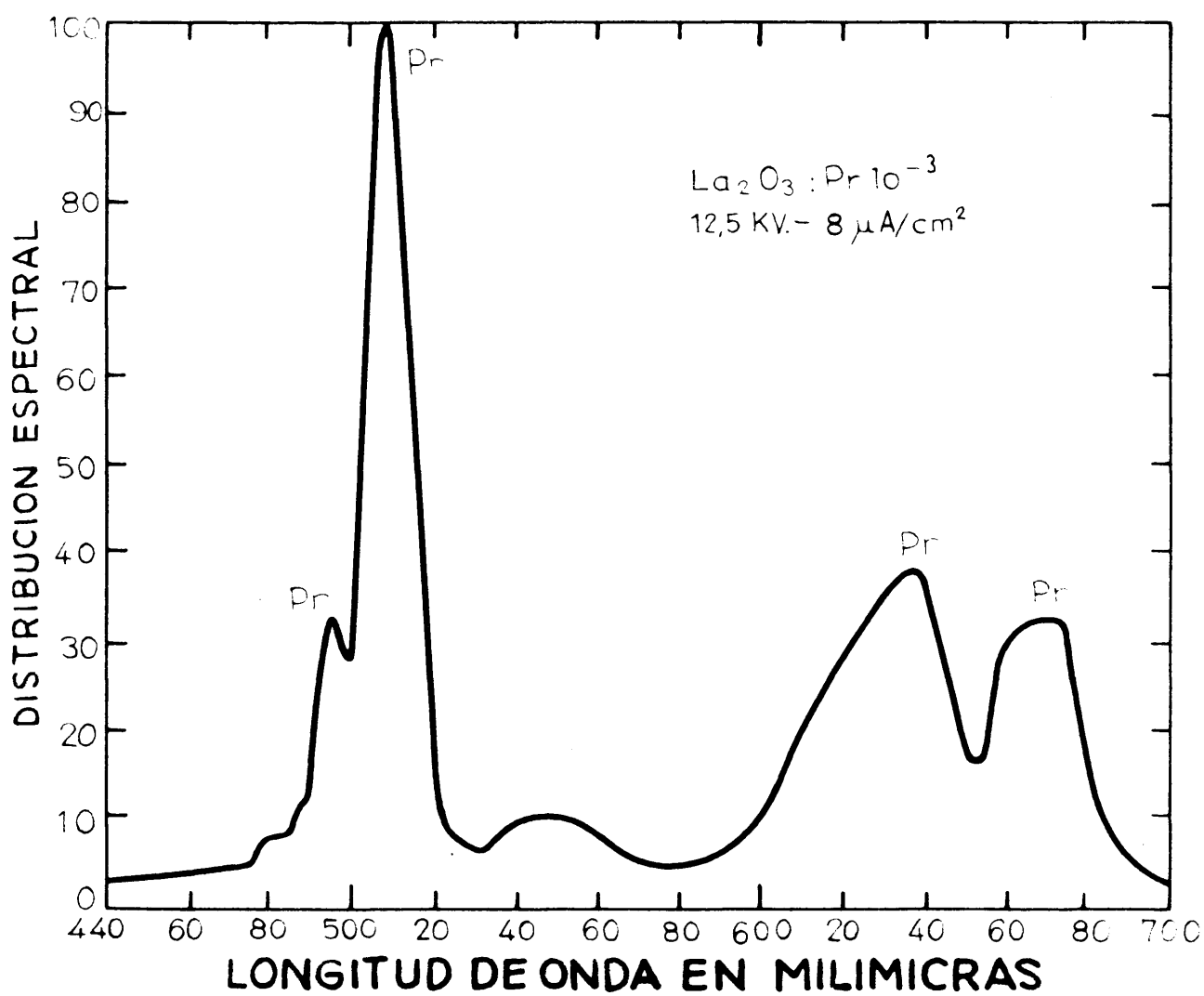


Fig. 10.

(impureza del  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Pero forzando la energía de excitación catódica a 15 Kv y  $10\mu\text{A}$ , pudo hallarse (fig. 11), además de las bandas del Praseodimio, otra débil en  $425\text{ m}\mu$  difícil de atribuir a ninguna otra tierra rara. Es muy probable que esta pequeña banda pertenezca al Neodimio, toda vez que sobre la emisión azul de este elemento ya existen antecedentes (22).

### Samario

Esta tierra rara, así como el Europio, ha sido muy empleada como activador, a raíz de la última guerra mundial, en luminóforos sensibles al infrarrojo. La emisión producida por el Samario en muchas sales y óxidos es, por lo común, de color NARANJA.

Buscando en la bibliografía compuestos de Lantano activados con Samario, hallamos al  $\text{La}(\text{CH}_3\text{-COO})_3$ , con el que Gebrecht y Tomaschek (21) fotografían la fluorescencia producida por el Samario contenido en aquella sal en solución sólida. Registran estos autores tres bandas fluorescentes del Sm vistas a través de un espectroscopio de bolsillo. A saber: verde amarilla ( $559\text{ m}\mu$ ), roja amarillenta ( $596\text{ m}\mu$ ) y roja ( $642\text{ m}\mu$ ).

El espectro de emisión obtenido por nosotros en

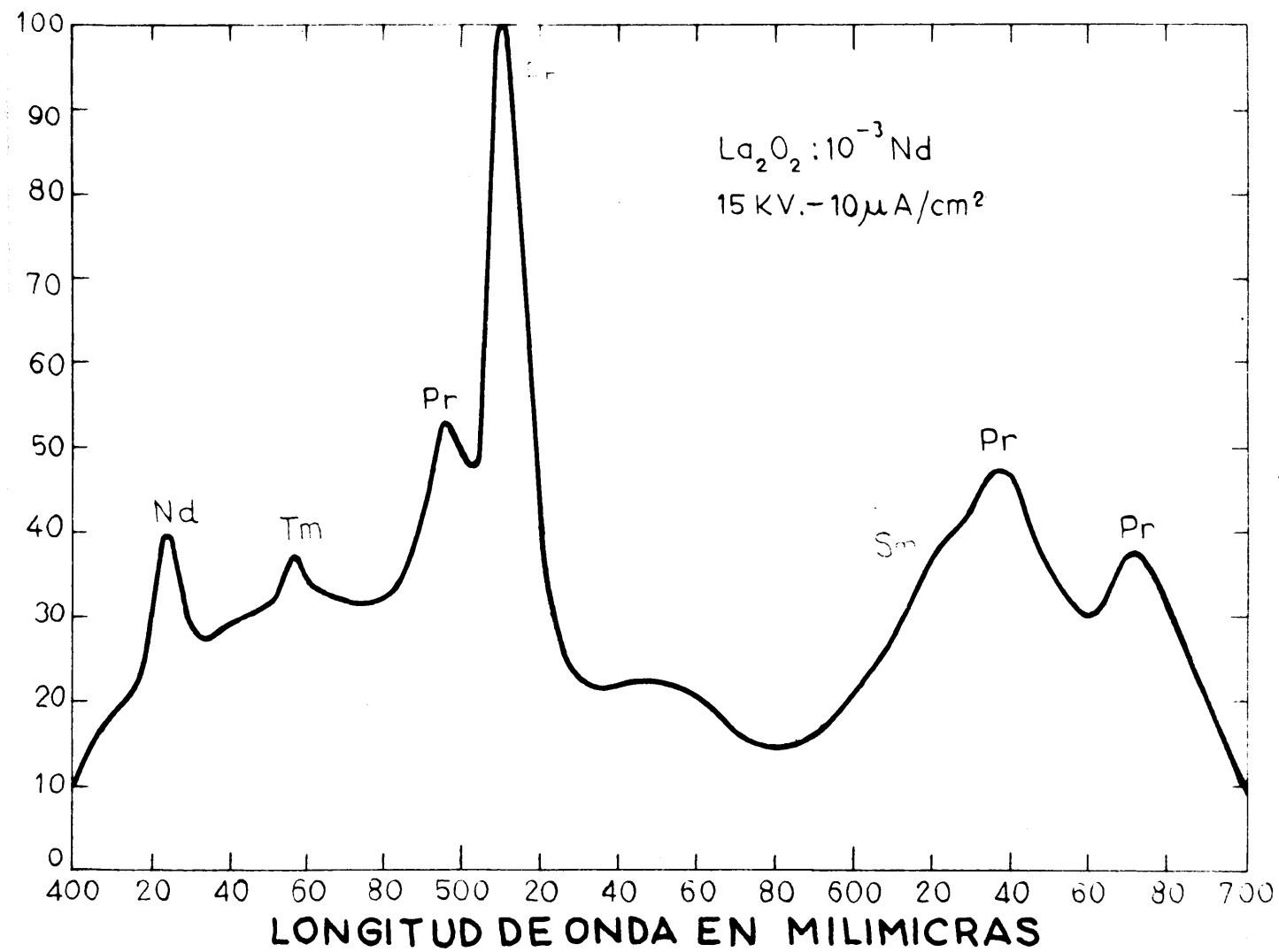


Fig. 11.

el  $\text{La}_2\text{O}_3$ :  $10^{-5}$  Sm puede verse en la figura 12 mostrando las tres bandas luminiscentes referidas, sólo que, en nuestro caso, parecen hallarse más desplazadas hacia la derecha. De estas tres bandas (564, 600 y 645  $\mu$ ) la más intensa es la central.

Swindells (22) da para el  $\text{LaCl}_3$ :  $10^{-2}$  Sm cuatro bandas: 564, 577, 606 y 651  $\mu$ , pero a la vista de su gráfica hay que aceptar con reservas la correspondiente a 577  $\mu$ , más bien asignable al Dy.

Gobrecht y Tomaschek (21) emplean, como agente de excitación, la radiación producida por una lámpara de arco de carbón filtrada a través de una solución de sulfato de cobre (eliminación del visible) y un filtro azul (Schott G 3), logrando reconocer en el Acetato de Lantano en disolución acuosa hasta  $10^{-2}$  átomos gramo de Sm por litro, y en la misma sal, en forma sólida, hasta 5 átomos gramos por 100 del Acetato, o sea  $\text{La}(\text{CH}_3\text{-COO})_3$ :  $5 \cdot 10^{-2}$  Sm.

Más adelante veremos que, con una excitación óptica de 12,5 Kv y 10  $\mu$ A sobre el óxido de Lantano pueden reconocerse hasta  $10^{-6}$  átomos gramo de Samario por mol de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Sobre las transiciones ópticas (absorción y emisión fluorescentes) del Sm y Eu, como activadores, merecen ser mencionados los trabajos de los físicos alemanes, To-

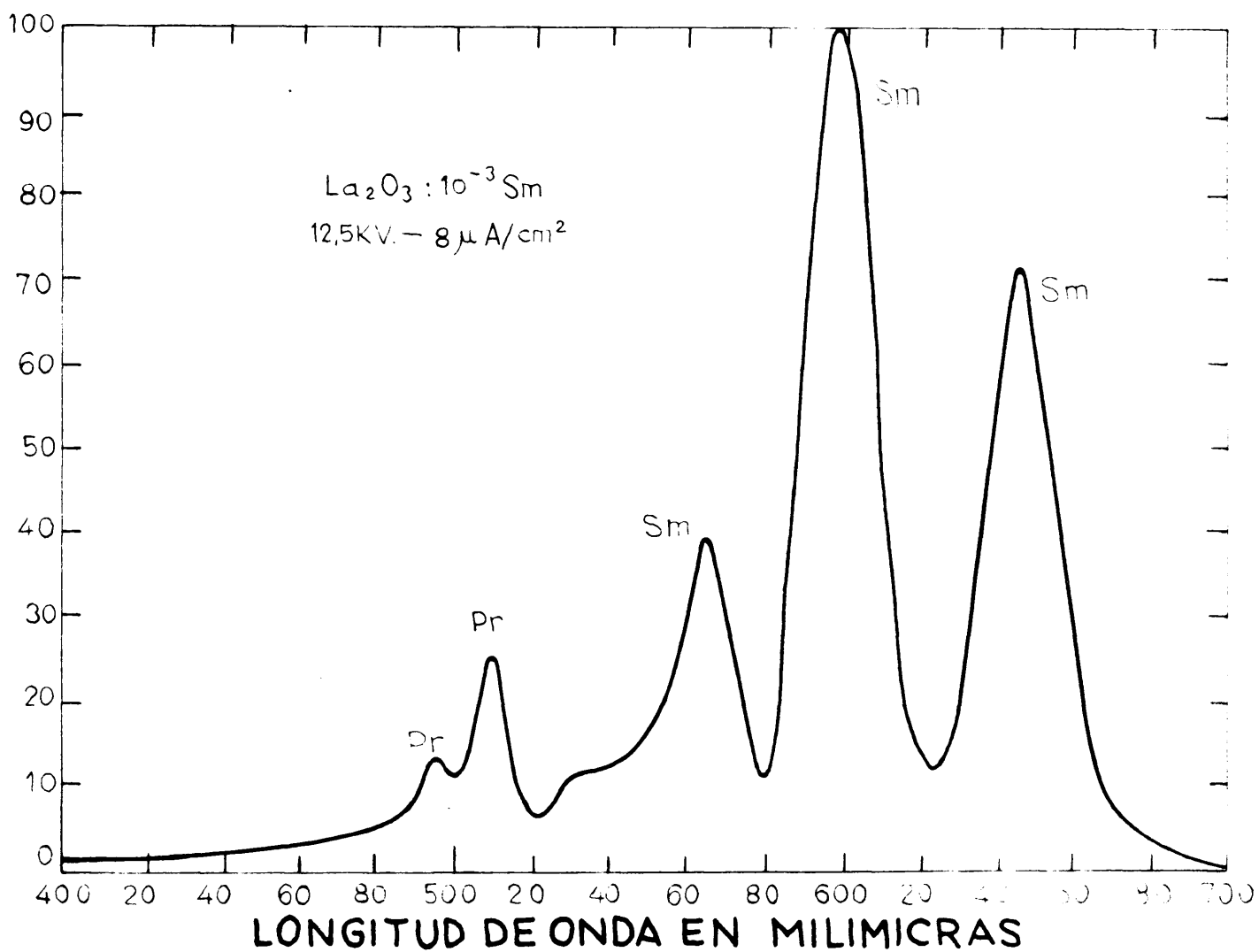


Fig. 12.



maschek, Gobrecht, Deutschein, etc. A nuestro efecto recogemos de estos autores (25) las siguientes notas:

1º) Aunque las transiciones fluorescentes de estas tierras raras, como átomos libres, están prohibidas por las reglas de selección, se contravienen éstas cuando tales elementos se hallan en el interior de algunos cristales.

2º) Aunque las transiciones fluorescentes posibles de tales elementos han de producirse necesariamente entre niveles discretos (configuraciones de la capa profunda 4f), el campo eléctrico de la red produce el desdoblamiento (efecto Stark) de alguno de los niveles de energía en cuantía dependiente del valor  $J$  (cuanto interno de Sommerfeld) de dichos niveles y de la simetría del cristal.

3º) Se debe notar que, a medida que aumenta el peso atómico del catión de la red —para un mismo anión— las bandas de emisión del Sm o del Eu se desplazan hacia menores longitudes de onda. Este desplazamiento acontece en el mismo sentido cuando la energía de enlace catión-anión disminuye, o cuando aumenta el espaciado de la red.

La espectroscopia fluorescente del Sm y Eu, o de iones extraños contenidos en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , son objeto de estudio aparte por nosotros, en relación con los espectros

de aquellas mismas tierras raras -descritas por Tomaschek y colaboradores- cuando se contienen en los óxidos  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $GaO_2$  y  $Al_2O_3$ . De momento sólo indicamos, en confirmación de la tercera de las notas apuntadas, que tal observación parece cumplirse perfectamente al comparar compuestos de similar fórmula y análogo tipo estructural, sobre todo en redes de alta simetría (véase tabla V). Cuando la red es de simetría intermedia (romboédrica o exagonal), si bien subsiste aquella tendencia, sorprende la ausencia de bandas esperadas, o bien surgen nuevas bandas que alteran aquella correlación.

TABLA V

Desplazamiento de las bandas de emisión del Sm  
al cambiar de red base

Autor	Compuesto	Estructura	Posición de los máximos de las bandas fluorescentes más fuertes ( $m\mu$ )
Tomaschek	$CeO_2$	Cúbica	571, 616, 622
Tomaschek	$ThO_2$	Cúbica	568, 611, 618
Tomaschek	$Al_2O_3$	Romboédrica	570, 588, 612
Tomaschek	$Ga_2O_3$	Romboédrica	565, 578, 609, 615, 622
Tomaschek	$ZnS$ (*)	Exagonal	568, 607, 611
	$La_2O_3$	Exagonal	564, 600 , , 645

(\*) No habiendo encontrado en la bibliografía sesquióxido alguno de tipo exagonal activado con Samario, comparamos nuestro óxido de Lantano con el  $ZnS$ .

### Europio

El Europio es un buen activador de sistemas luminiscentes constituidos por óxidos o sales conteniendo un catión de gran tamaño (Ca, Sr, Ba, etc). Pero, la facilidad con que puede adoptar las valencias II y III va ligada a la de presentar dos característicos espectros de luminiscencia (20). Es pues un caso de luminiscencia típicamente iónica.

La emisión luminiscente del Europio cuando actúa como trivalente es ROJO NARANJA. Y cuando actúa como divalente, AZUL.

La luminiscencia naranja del  $\text{Eu}^{+++}$  ha sido estudiada por Lange (26), Nichols y Howes (27), Tomaschek (21) y otros en diversos compuestos.

Y la luminiscencia azul del  $\text{Eu}^{++}$  por Przibran y colaboradores (28).

En nuestro caso, el Eu, como activador del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , emite ROJO NARANJA, lo que acusa su condición trivalente aunque la calcinación se efectúe en atmósfera fuertemente reductora. En éste, como en otros procesos de estado sólido en que un ión extraño pasa a alojarse en una red cristalina, parece cumplirse que la valencia del huésped viene impuesta, más que por las condiciones

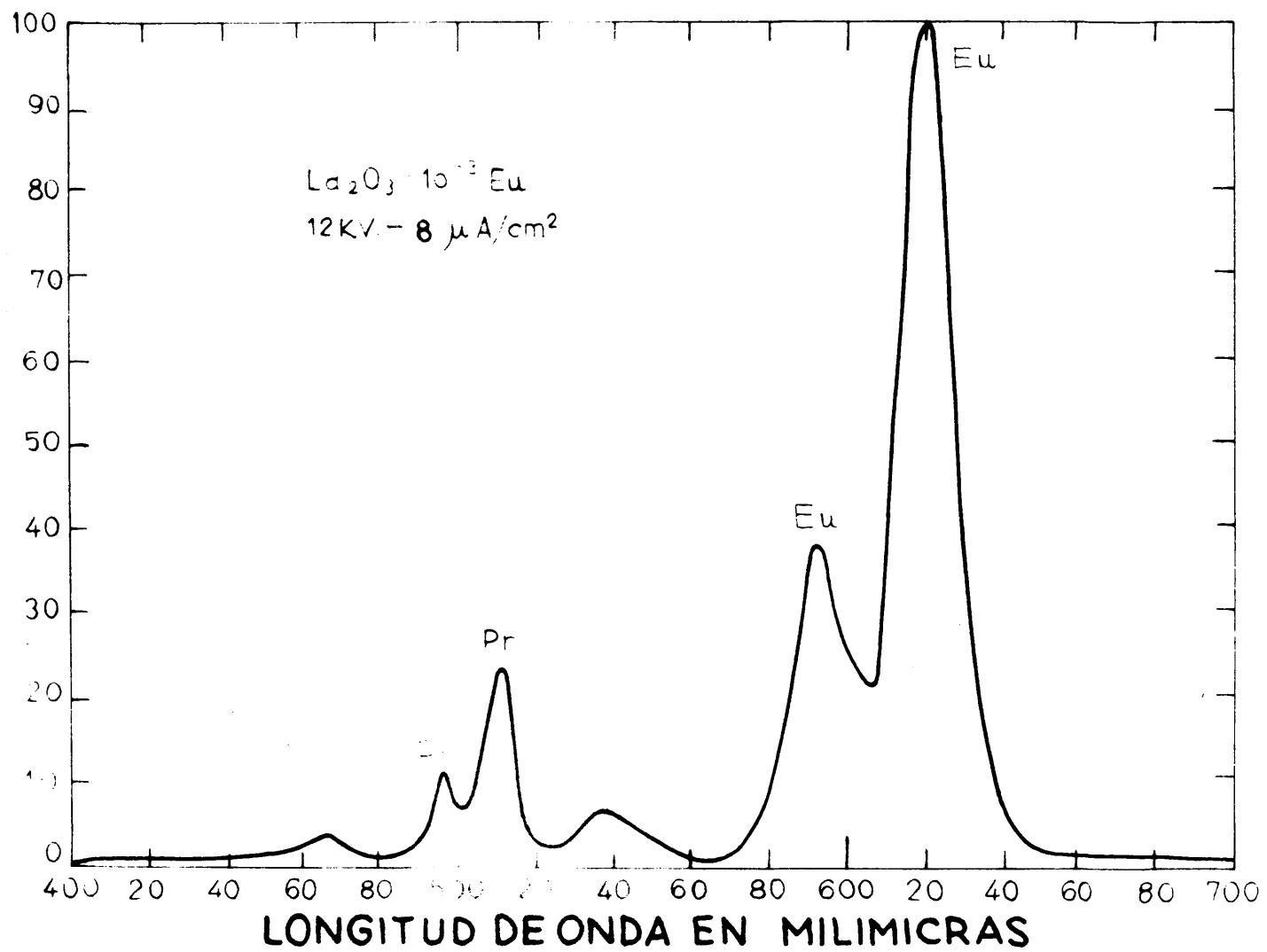


Fig. 13.

atmosféricas de calcinación, por el campo eléctrico del cristal base.

La figura 13 muestra dos bandas de emisión (590 y 620  $m\mu$ ) del  $\text{Eu}^{+++}$  como activador del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , siendo más intensa la de mayor longitud de onda. Los máximos de estas dos bandas dadas por Cobrecht y Tomaschek (21) para el Eu en Acetato de Lantano son 590 y 615  $m\mu$ .

### Gadolinio

El Gadolinio según todas las referencias halladas, emite en el ultravioleta (24) (29).

La catodoluminiscencia observada por nosotros es imputable, como puede verse en la figura 14, al Praseodimio (impureza del  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) y al Samario y Europio (impurezas del Gadolinio). La presencia del Sm y Eu en el Gadolinio lo confirma el mismo certificado del proveedor del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Johnson-Matthey).

Sorprende observar como las impurezas de una tierra rara (Gd) incorporada en la concentración de  $10^{-3}$  átomos/mol, aparecen en el espectro de emisión luminiscente tan claras e identificables. Es de suponer que el orden de la concentración del Sm y Eu (introducidos con el Gd) en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  no excede de  $10^{-5}$  átomos/mol.

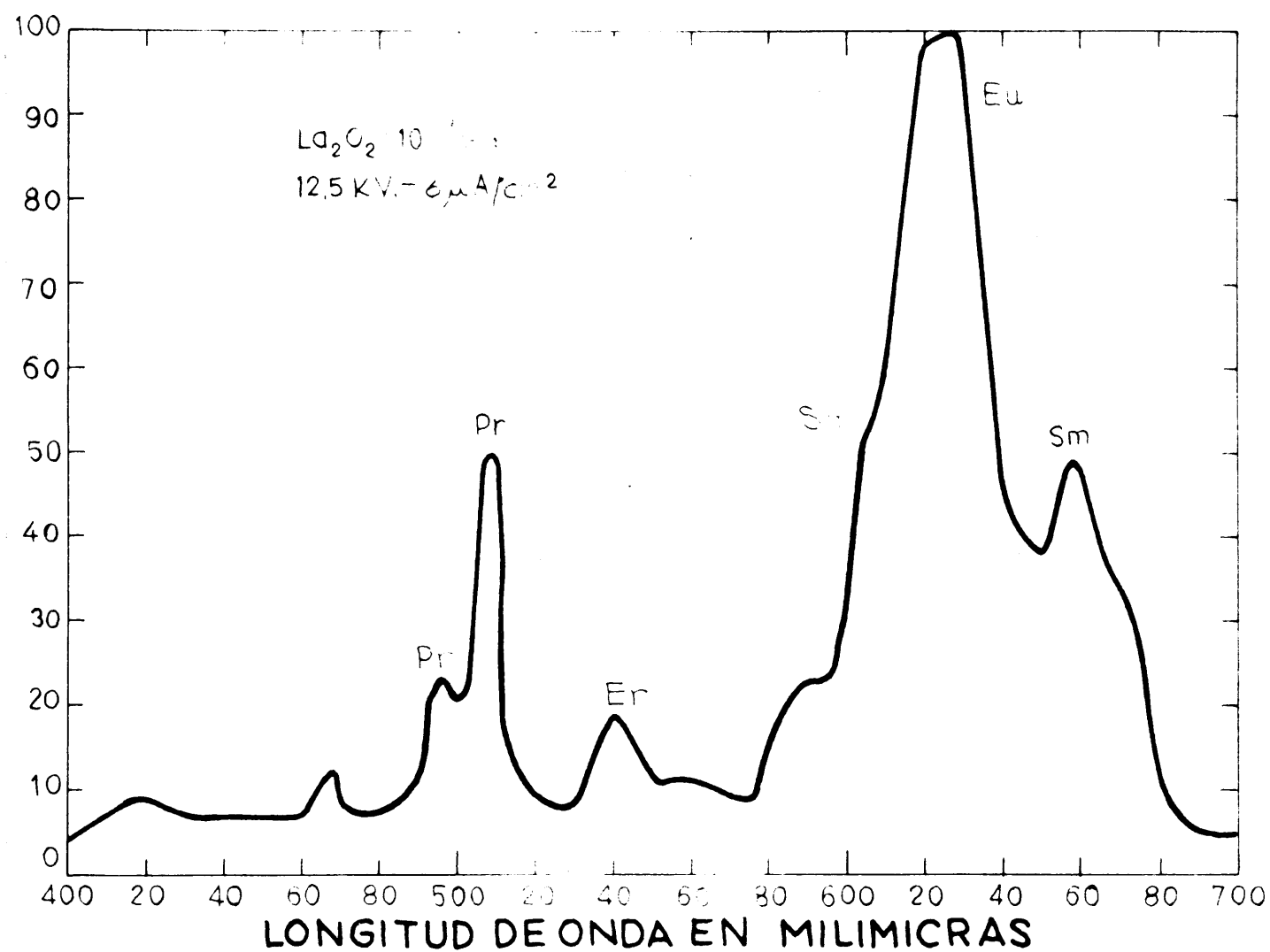


Fig. 14.

### Disprosio

La figura 15 muestra destacada una banda intensa con máximo en las  $575 \text{ m}\mu$ . Gebrecht y Tomaschek (21) en su trabajo con Acetato de Lantano aprecian espectroscópicamente un doblete con picos en las  $570$  y  $580 \text{ m}\mu$ . Son  $10 \text{ m}\mu$  de distancia las que separan a estas dos bandas que nuestra técnica de medida integra en una sola con máximo en el punto medio equidistante.

Aparte de esta banda, se observan en la misma figura las del Praseodimio (impureza del  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), y otra banda débil ( $485 \text{ m}\mu$ ) que, por el hecho de no poder asignarla a ninguna otra tierra rara y haberse reproducido en diversas muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  de distinta procedencia (A. E. C., Russell y Johnson-Matthey) parece pertenecer también al Disprosio. Sobre esta banda no hemos hallado referencia alguna.

### Erbio

De poca bibliografía se dispone sobre el Erbio como activador luminiscente. Algunos autores aprecian una banda verde en el  $\text{CaF}_2$  (30) y en el  $\text{CaWO}_4$  (31). Otros observan, además de la banda verde, otra azul (32).

Por nuestra parte sólo hemos obtenido (fig.16)

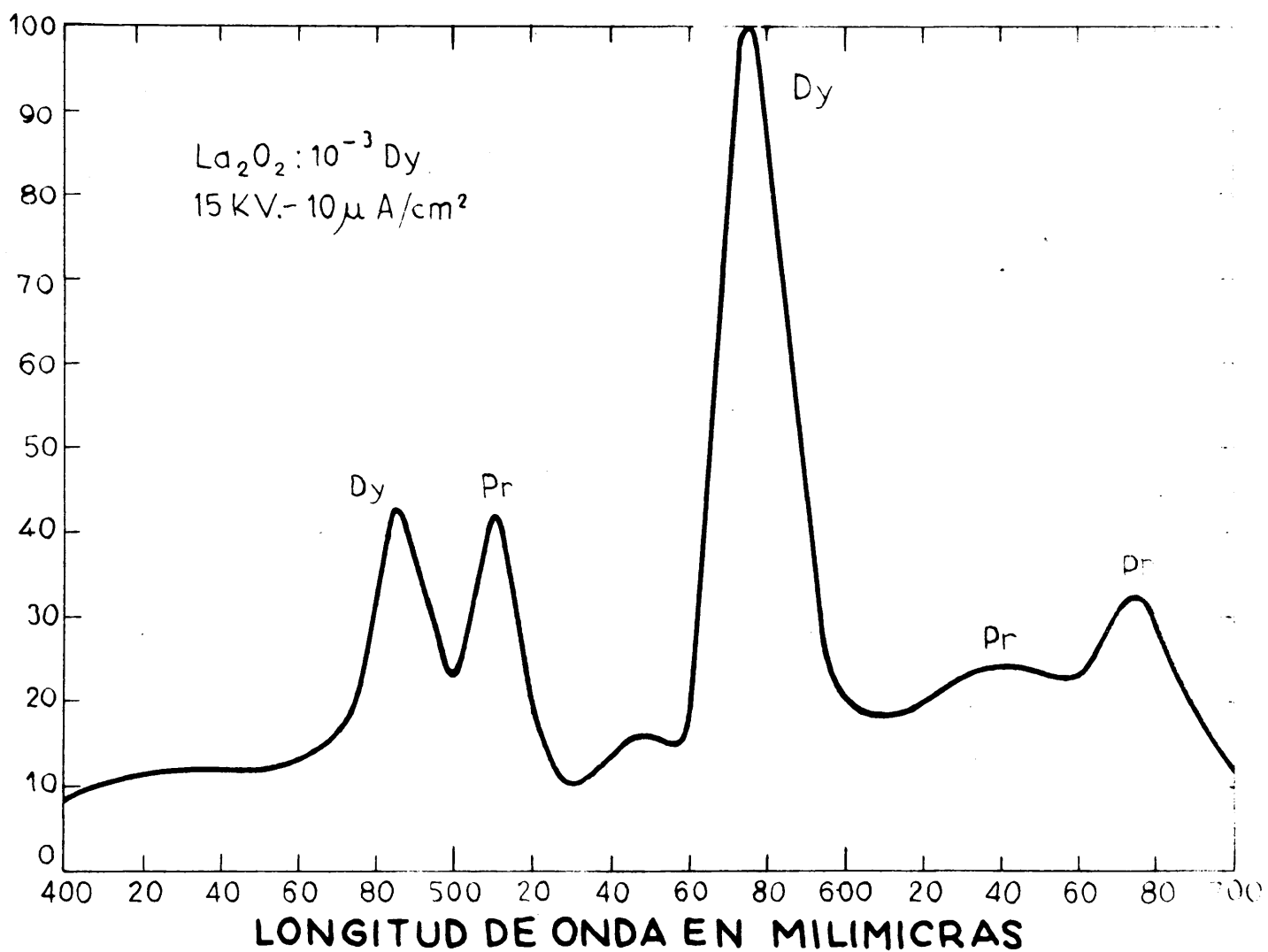


Fig. 15.



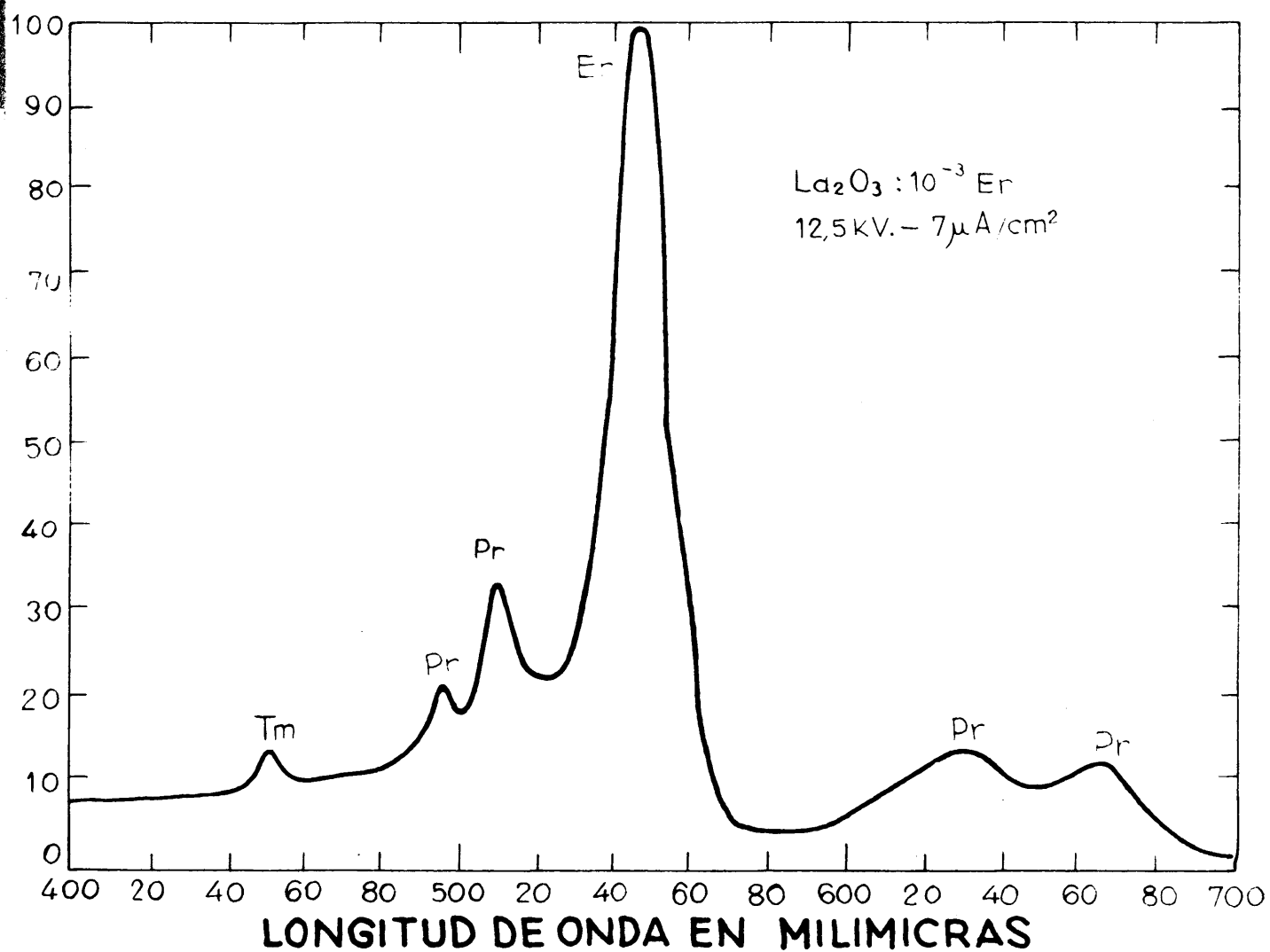


Fig. 16.

una banda verde intensa con pico en las 550 m $\mu$ .

### Tulio

La banda fluorescente del  $Tu^{+++}$  es azul. Así lo afirman Gebrecht (33) al estudiar la fluorescencia de disoluciones de  $Na_2B_4O_7$  conteniendo Tulio, y Haitinger (34) en sales sólidas como  $Na_3PO_3$ . Sin embargo otros autores observan una banda roja que adscriben al  $Tu^{++}$ , tales son Fraibram (28) en el  $CaSO_4$  y Nichols y Howes (27) en el NaF.

En nuestro caso (Fig. 17) sólo se observan las bandas 452 y 475 m $\mu$  de las que la primera es muy intensa y estrecha. Como en el caso de otros iones de tierras raras que pueden tener distintos grados de valencia, es de suponer que tales bandas pertenecen a la forma trivalente.

### Terbio

Casi finalizada la redacción de esta memoria llegan a nuestro laboratorio una muestra de Terbio y otra de Lutecio (Óxidos) procedentes de la casa Johnson-Matthey. Puesto que el ensayo de activación del  $La_2O_3$  con estas tierras raras raras resultó positivo (fluorescencia verde) no hemos podido resistir al deseo de intercalar sus curvas, aun a

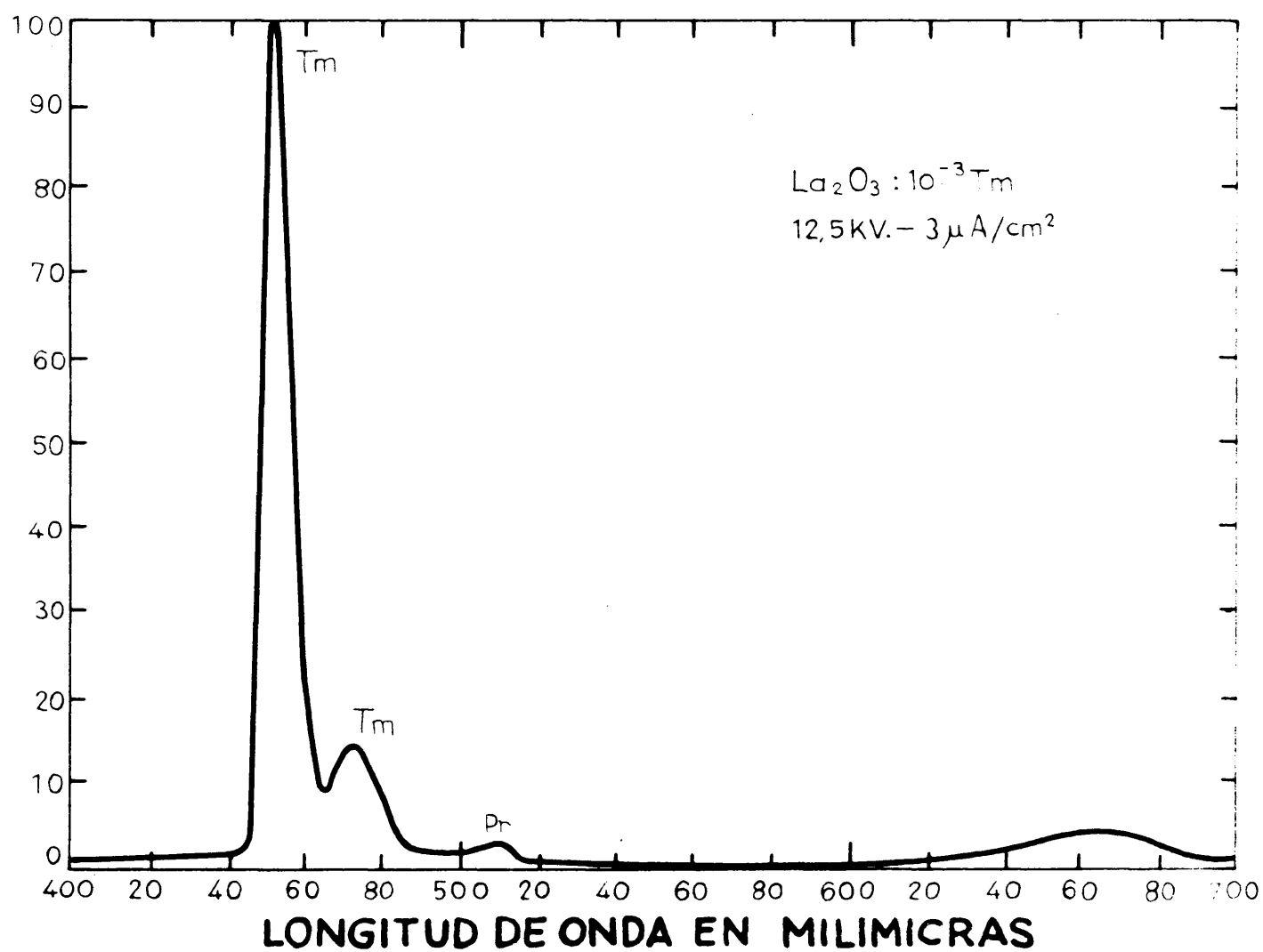


Fig. 17.

cambio de bisar números de páginas y figuras.

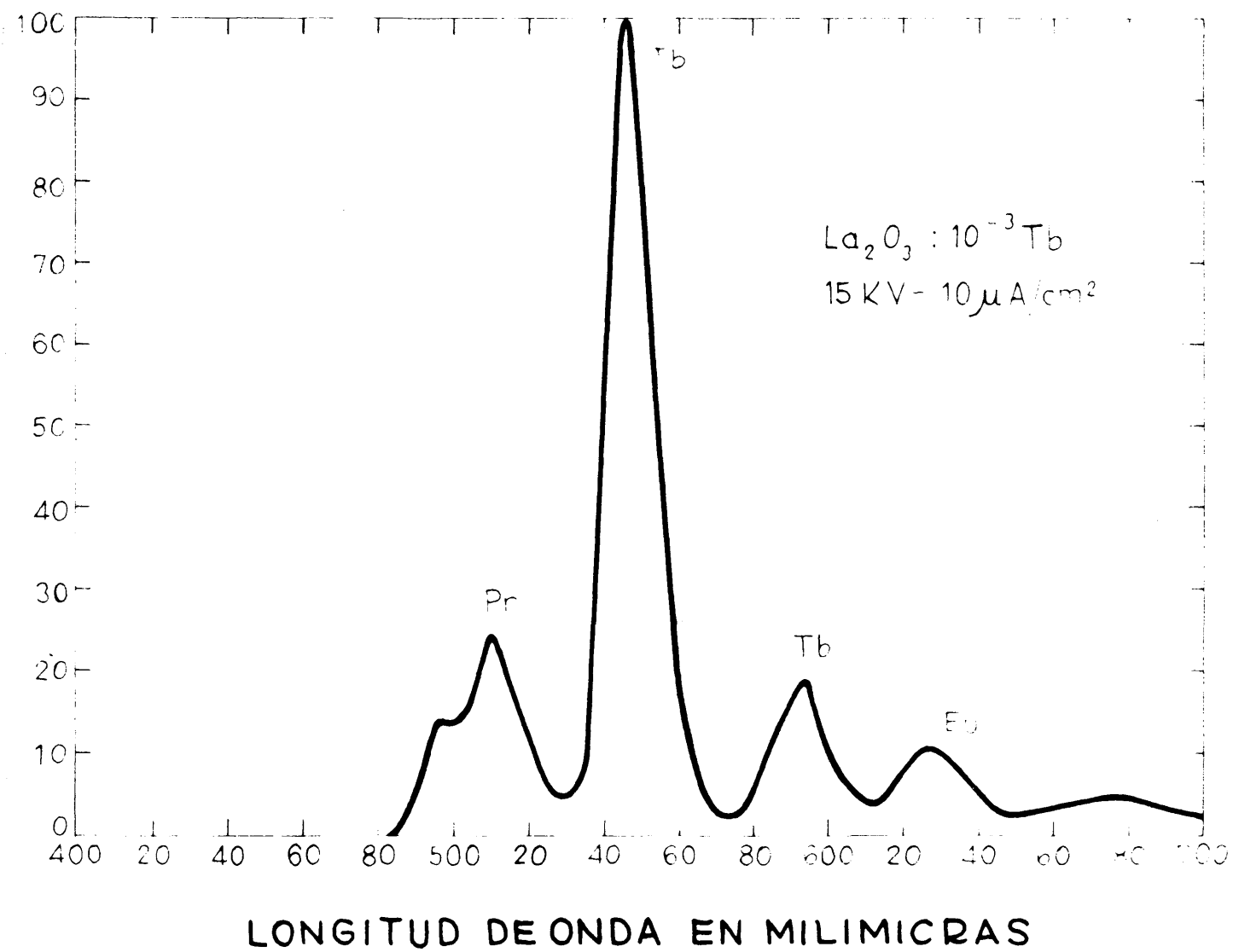
En la figura 17-I vemos una banda verde intensa con pico en las 545 mμ y otra débil, emplazada en la región naranja, con máximo en 594.

El óxido de Terbio viene contaminado con Gd y Dy, impurezas que, según el análisis espectrofotométrico que se contiene en el certificado de garantías expedido por la firma de procedencia, se hallan en concentraciones inferiores al 1 %. Y vemos que el espectro de fluorescencia acusa claramente una de las bandas del Lu introducido con el Gadolinio, pero no la del Dy.

### Lutecio

Ninguna información hemos hallado sobre el empleo del Lutecio como activador luminiscente. Y a juzgar por el espectro obtenido con un  $\text{La}_2\text{O}_3:10^{-3} \text{ Lu}$  (véase fig. 17-II) no se ve ninguna banda nueva asignable a este elemento. Las bandas observadas en dicho espectro corresponden al Er (impureza del  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) y al Tb (impureza introducida por el Lutecio).

Nos sorprende que en el certificado que acompaña a la muestra de Lutecio, expedido por Johnson-Matthey, no se haya hecho constar el Terbio como impureza. En cambio, sí figuran el Tm y el Er (no revelados en nuestro espectro) determinados espectrofotométricamente en las concentraciones de 0,05 % y 0,01 % respectivamente.

**Fig. 17-I.**

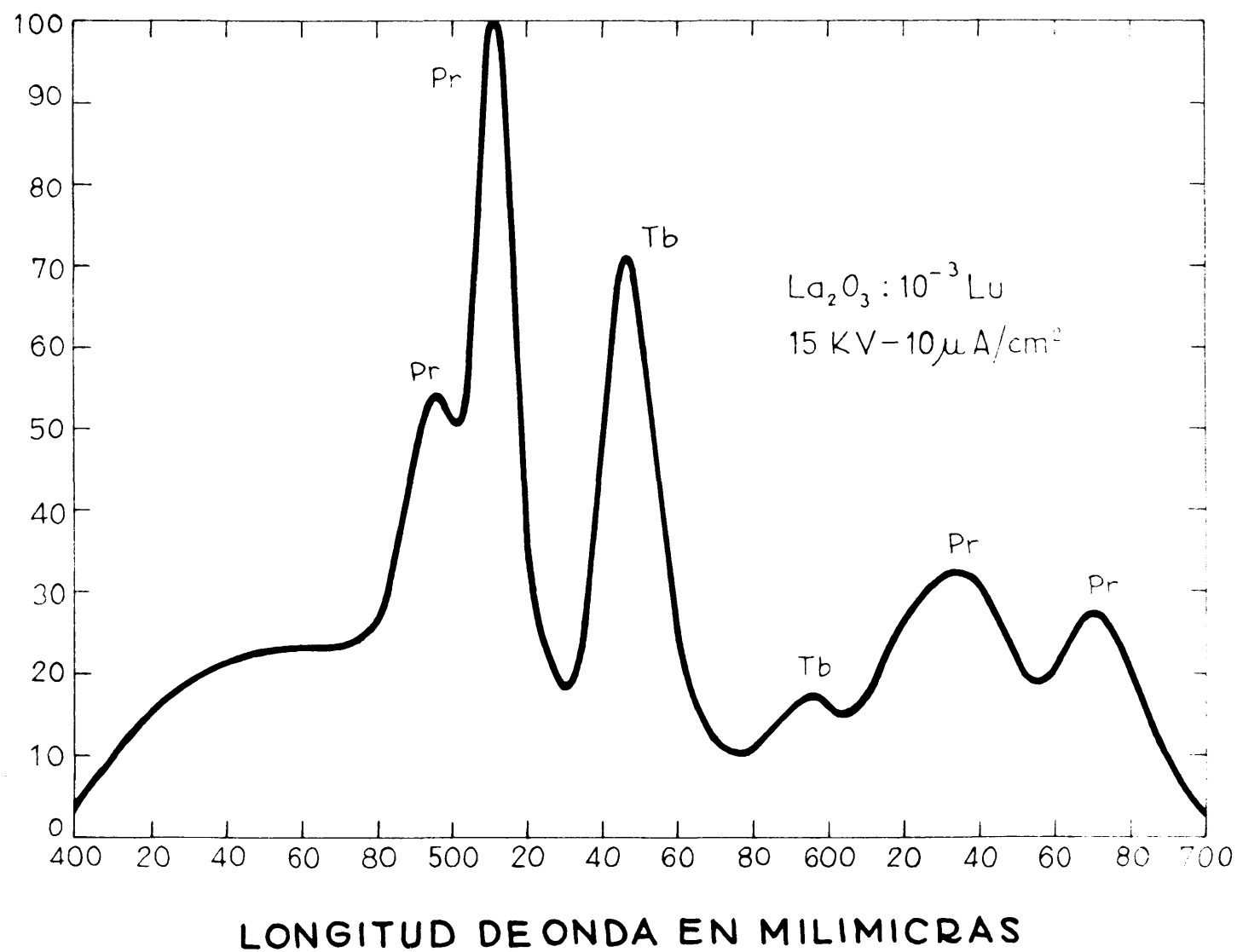


Fig. 17-II.

c) Cuadro sinóptico de bandas de emisión

Para recoger en una sola figura las bandas de emisión de todas y cada una de las tierras raras que actúan como activadores luminiscentes del  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos valemos de la tabla VI en la que se establece la posición de los máximos de emisión. Cada trazo vertical representa un máximo dado por su longitud de onda (abscisa) e intensidad relativa (longitud del trazo) comparada con la de las restantes bandas del mismo espectro. En el margen de recho se consigna la energía de excitación con que se obtuvo el espectro fluorescente.

TABLA VI

Máximos de las bandas de emisión fluorescente de las tierras raras como activadores del  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Concentración:  $10^{-3}$  át./mol.

Tierra rara	Longitud de onda en $\text{m}\mu$					Energía catódica de excitación
	450	500	550	600	650	
Pr		495 510		635	670	12,5 Kv - $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Nd	425					15 Kv - $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Sm			564	600	645	12,5 Kv - $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Eu				590 620		12 Kv - $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Dy		485	575			15 Kv - $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Er			550			12,5 kv - $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Tm	452 475					12,5 kv - $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$
	450	500	550	600	650	



d) Paramagnetismo, color y luminiscencia

De pasada y sin pretensión alguna, quisiéramos hacer un comentario sobre la relación entre estas tres propiedades físicas de las tierras raras.

El color de las sales de las tierras raras, el espectro fluorescente de ciertos sólidos activados por aquellos elementos y el paramagnetismo que presentan en condición iónica, se explican, ciertamente, por el grupo incompleto que los caracteriza, el 4f.

Los iones trivalentes del Lantano y Lutecio (primero y último término de la serie) son incoloros, nada de ellos se sabe como activadores fluorescentes, y sus momentos magnéticos son nulos. Tal coincidencia se explica porque todos sus electrones, constitutivos de grupos completos ( $\text{La}^{+++} = 2.8.18.18.8$  ;  $\text{Lu}^{+++} = 2.8.18.32.8$ ), se hallan suficientemente fijos en sus órbitas y acoplados entre sí para absorber banda alguna de espectro visible (color), ser sensibles a radiaciones capaces de provocar en ellos transiciones visibles (luminiscencia), o dejar exhibir un momento magnético.

Pero cualquier otro elemento intermediario, con más de 18 y menos de 32 electrones en este cuarto grupo

cuántico, manifiesta siempre alguna de las propiedades físicas que citamos, o las tres juntas a la vez.

La facilidad con que un electrón del subgrupo 4f salta de su órbita a otra vacante se relaciona con la poca energía (fotones de luz visible) que necesita absorber para su transición. Así mismo, y puesto que cada órbita tiene su momento magnético, cuando aquellos no pueden emparejarse, es decir, acoplar sus momentos, ha de resultar algún momento paramagnético residual.

En la figura 13 mostramos una gráfica que representa el paramagnetismo de los iones trivalentes de las tierras raras en función del número atómico.

Se ha querido establecer cierto paralelismo entre el color de las sales de las tierras raras y su paramagnetismo al observar que casi todos los elementos próximos a los dos máximos magnéticos son coloreados, mientras que los próximos a los mínimos son incoloros (35).

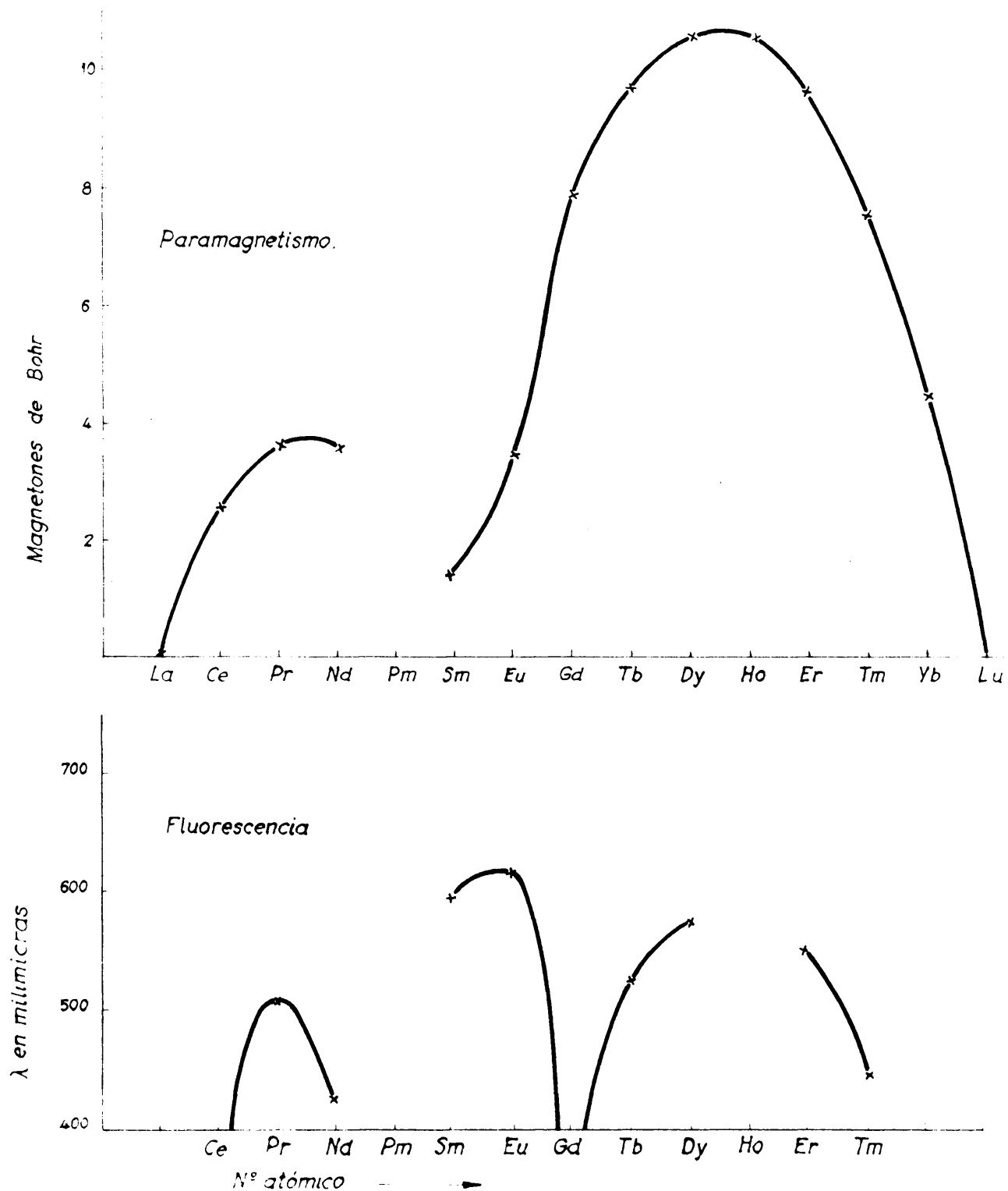
Esta pretendida relación no la vemos tan clara cuando consideramos que las sales de Gd y Tb son incoloras, a pesar del fuerte paramagnetismo (7,9 y 9,7 magnetones Bohr, respectivamente) de sus iones. Y que las sales de Sm y Eu son coloreadas a pesar de su débil paramagnetismo.

La teoría explica la susceptibilidad paramag-

nética de un átomo como efecto de que, en alguna de sus capas internas incompletas, existan electrones con spin desacoplados. En otras palabras, si las órbitas de una capa interna se hallan todas ocupadas por parejas de electrones de spin antiparalelo, es decir, de spines acoplados, no hay que esperar ningún momento magnético. Y si, en estas mismas órbitas, existe solamente un electrón (elementos de transición) puedan resultar dipolos magnéticos.

Según esto, a mayor número de electrones desacoplados en tales capas internas -pensamos- debe ser mayor la cuantía del momento magnético total en magnetones Bohr. Tal deducción, no obstante, no se cumple en las tierras raras (véase curva de paramagnetismo). Y sobre la aclaración de esta anomalía, así como del hecho de que los valores paramagnéticos observados sean distintos a los calculados (teniendo sólo en cuenta la contribución del spin), no hemos hallado información.

Pero lo que nos concierne es destacar que las causas predominantes que motivan el paramagnetismo y el color, aunque, originalmente, obedezcan a una razón común -capas electrónicas internas incompletas- son específicamente diferentes. Si la principal del paramagnetismo es la existencia de spines desacoplados, determinantes de un vector magnético total en la dirección de un campo



**Fig. 18.-** Gráfica de paramagnetismo de los iones de las tierras raras comparada con la de fluorescencia de las mismas como activadores del  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

magnético exteriormente aplicado, lo que explica el color es el fácil desplazamiento de electrones de sus órbitas a otras vacantes; más concretamente, la transición coherente con mínimos cuantos de energía absorbida (fotones de luz visible).

Más estrecha relación hallamos entre el color natural del ión y su luminiscencia, al menos en las tierras raras, pues mientras los iones coloreados de otras series de transición dan bandas de absorción y luminiscentes anchas (efecto Stark de los campos eléctricos circundantes), las de las tierras raras son muy estrechas, lo que ha servido para demostrar que ambas propiedades físicas (color y luminiscencia) corresponden a transiciones menos expuestas a los campos de los iones vecinos.

En la figura 18 debajo de la curva de paramagnetismo hemos intentado trazar la de fluorescencia recurriendo a todo artificio que permitiese establecer cierto paralelismo entre ambas curvas. La que presentamos corresponde a la longitud de onda de los máximos fluorescentes más intensos en función del número atómico (los iones  $\text{Ce}^{+++}$  y  $\text{Gd}^{+++}$ , como activadores del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , dan, muy probablemente, y a juzgar por su comportamiento en otros óxidos base, bandas de emisión ultravioleta). Véase en esta gráfica que a pesar de la carencia de datos sobre el

Pa y el Ho, se perfilan tres máximos. Respecto del primero y del tercero podría admitirse cierta correspondencia con los dos paramagnéticos, pero el segundo, por el contrario, coincide con el mínimo de la curva de paramagnetismo, discordancia análoga a la que se halla con el color.



### 3. POSIBILIDAD DE RECONOCER IMPUREZAS DE TIERRAS RARAS EN EL $\text{La}_2\text{O}_3$ POR CATODOLUMINISCENCIA.

Acabamos de ver que la mayoría de las tierras raras dan espectros de emisión fluorescente bien definidos cuando, en solución sólida, impurifican al  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

La calcinación apropiada de la muestra y su posterior excitación con rayos catódicos de alta energía constituyen, en esencia, las fases operatorias de un análisis cualitativo. ¿ Pero, pueden aquellos espectros servir de patrón en la investigación analítica de tierras raras ? Sin duda alguna, cuando las condiciones con que se opere sean las mismas que las descritas en esta memoria. A saber: (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$  como única red base, (b) ausencia de impurezas metálicas que puedan interferir (véase más adelante), (c) calcinación previa a  $1.100^\circ$  en atmósfera de hidrógeno, (d) inmediata excitación catodoluminiscente.

El método no es tan limitado como a primera vista puede parecer, pues alcanza:

1º Al reconocimiento de tierras raras en toda sal de Lantano capaz de convertirse por calcinación en óxido ( En la separación industrial del Lantano, de las tierras raras que le acompañan, es bien sabido el

uso que se hace de los aniones orgánicos Acetato y Oxalato, o bien de nitratos dobles descomponibles).

2º A la investigación, con mayor o menor éxito, de una tierra rara como impureza contenida en otra. (Hemos visto que la incorporación del Gadolinio  $-10^{-3}$  átomos/mol-, como presunto activador del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , acusa claramente la presencia de Sm y Eu como impurezas de aquella tierra rara).

Si a esta sensibilidad unimos la exigua cantidad de muestra requerida y la elegancia de operar sin destrucción material alguna, comprenderemos que la exploración emprendida en este capítulo, bien valía la pena.

Dejando para otro apartado la influencia que sobre la emisión fluorescente de las tierras raras contenidas en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  puedan ejercer las impurezas de metales pesados, conviene, de momento, un estudio experimental sobre las influencias mutuas de distintas tierras raras cuando coactivan al  $\text{La}_2\text{O}_3$ , así como de la sensibilidad que, para cada tierra rara pueda fijarse.

#### a) Influencia mutua entre activadores

Hemos visto que las tierras raras, como ac-



activadores luminiscentes, dan bandas estrechas (diferencia con los metales pesados). Esta propiedad se ha justificado por ser profundas las transiciones electrónicas y, por tanto, poco afectables por la presencia de otros iones extraños.

La modificación del espectro fluorescente de una tierra rara en solución sólida la hemos visto al cambiar de cristal base, el cual, de uno a otro, puede desplazar y aún desdoblar las bandas de emisión. Pero no hemos hallado precedente alguno en la bibliografía sobre tales alteraciones cuando, manteniéndose constante la matriz activada por una tierra rara, se incorpora otra. Suponemos que, si dos o más tierras raras (que independientemente se han mostrado como buenos activadores de un sólido cristalino) se incorporan juntas al mismo cristal, pueda prevalecer, o figurar solamente, la banda fluorescente de una de ellas en el espectrograma de emisión obtenido. Pero es sólo una cuestión de sensibilidad relativa. Cabe esperar en estos casos, lógicamente, que si la energía de excitación aumenta se facilite la individualización de las bandas de los activadores presentes. Y que si aquella energía disminuye lleguen a desaparecer las bandas más débiles quedando sólo la

banda del activador más sensible.

En confirmación de esto comenzamos por emparejar el Pr con otras tierras raras, toda vez que, como hemos anotado reiteradamente, el Pr se halla en todas las muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  como impureza. Y de no existir transporte de energía entre ambos centros luminiscentes la posibilidad de discriminar cualquier tierra rara, acompañada del Praseodimio, tenía que depender de la concentración relativa de ambas tierras raras, de la energía de excitación empleada, de la proximidad entre las bandas destacadas correspondientes y de la sensibilidad de cada tierra rara a la excitación catódica.

Pronto vi os que la apreciación de la banda más intensa de cualquiera de las tierras raras añadidas resultaba, a veces, dudosa. Para destacarla elevábamos la energía de excitación, pero, entonces, emergía el espectro del Pr, activador que, por su alta sensibilidad y dispersión de bandas, podía enmascarar las del coactivador que se investigaba. La posibilidad discriminatoria dependía, pues, de los activadores presentes.

La curva de la figura 19 se obtuvo con un  $\text{La}_2\text{O}_3$  Merck, conteniendo abundante Pr como impureza (véase fig. 5), al que se añadió Tulio. Obsérvese que, a pesar de la baja densidad de corriente catódica, las

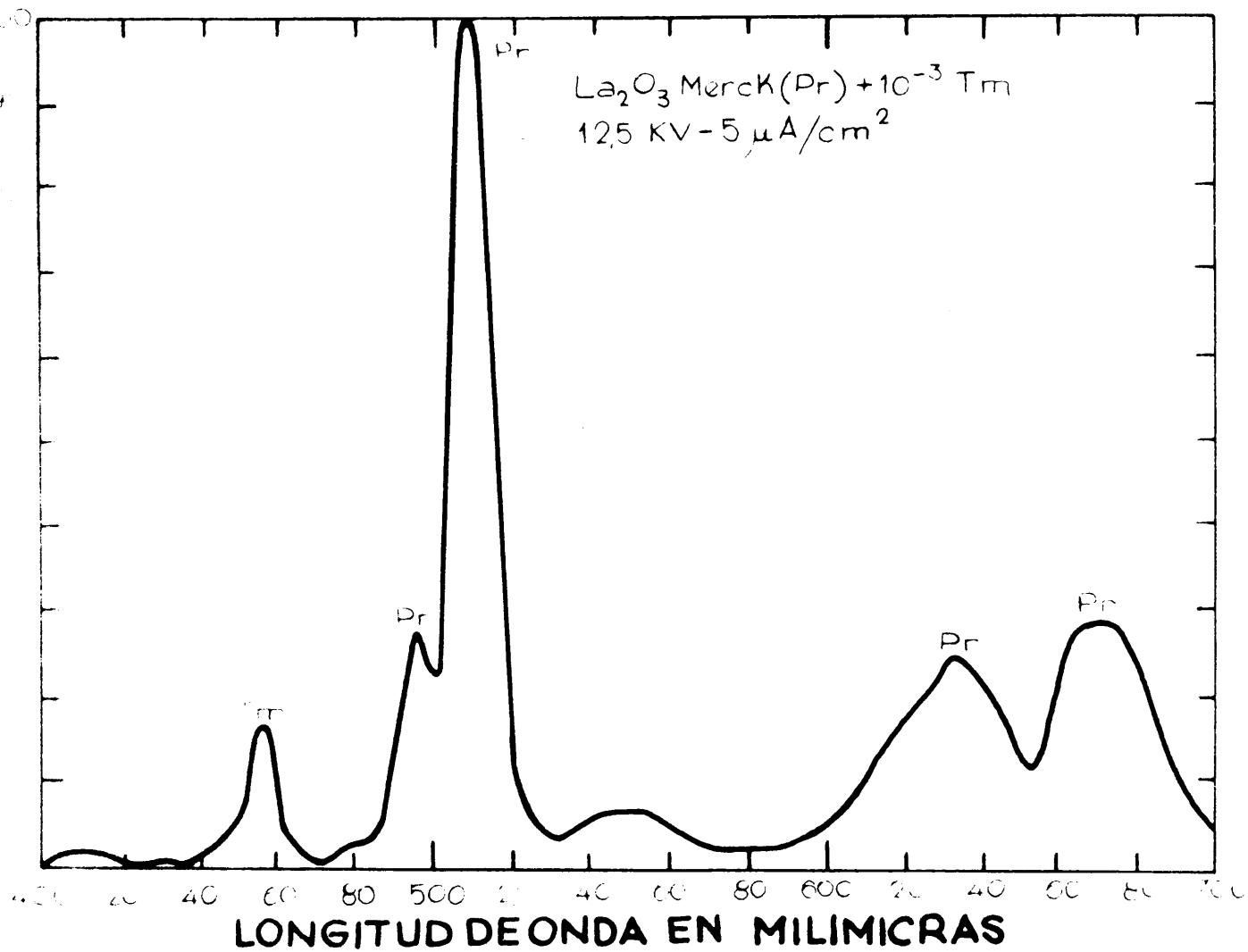


Fig. 19.

cuatro bandas del Pr dominan la figura, sin impedir, no obstante, reconocer la banda típica del Ta que aparece débil a la izquierda.

Si en estas mismas condiciones, se añade Disprosio (fig. 20) podrán apreciarse claramente, en el espectro, las bandas del Pr (impureza de fondo) más las de las tierras raras añadidas (Tulio y Disprosio). La simple superposición de los espectros patrón --establecidos en el capítulo anterior-- ayudan a la inmediata identificación de las tierras que se investigan.

Lo mismo puede decirse del Neodimio y del Erblio. Y, en definitiva, de cualquier grupo que se ensaye con el Pr, Nd, Er, Dy y Ta, e incluso coactivando todos ellos juntos al  $\text{La}_2\text{O}_3$ , pues dada la separación entre sus bandas más características siempre resulta fácil la interpretación de las gráficas que aquí no insertamos por no hacer excesivo el volumen de esta memoria.

Las únicas dificultades que pueden presentarse surgen cuando en presencia del Francodimio, hay que reconocer el Sm o el Eu. Obsérvese la coincidencia o aproximación de bandas en los patrones respectivos.

Debe tenerse en cuenta que el instrumento de medida (galvanómetro) no sólo integra la luz de infinitud de longitudes de onda, sino que suma las intensidades

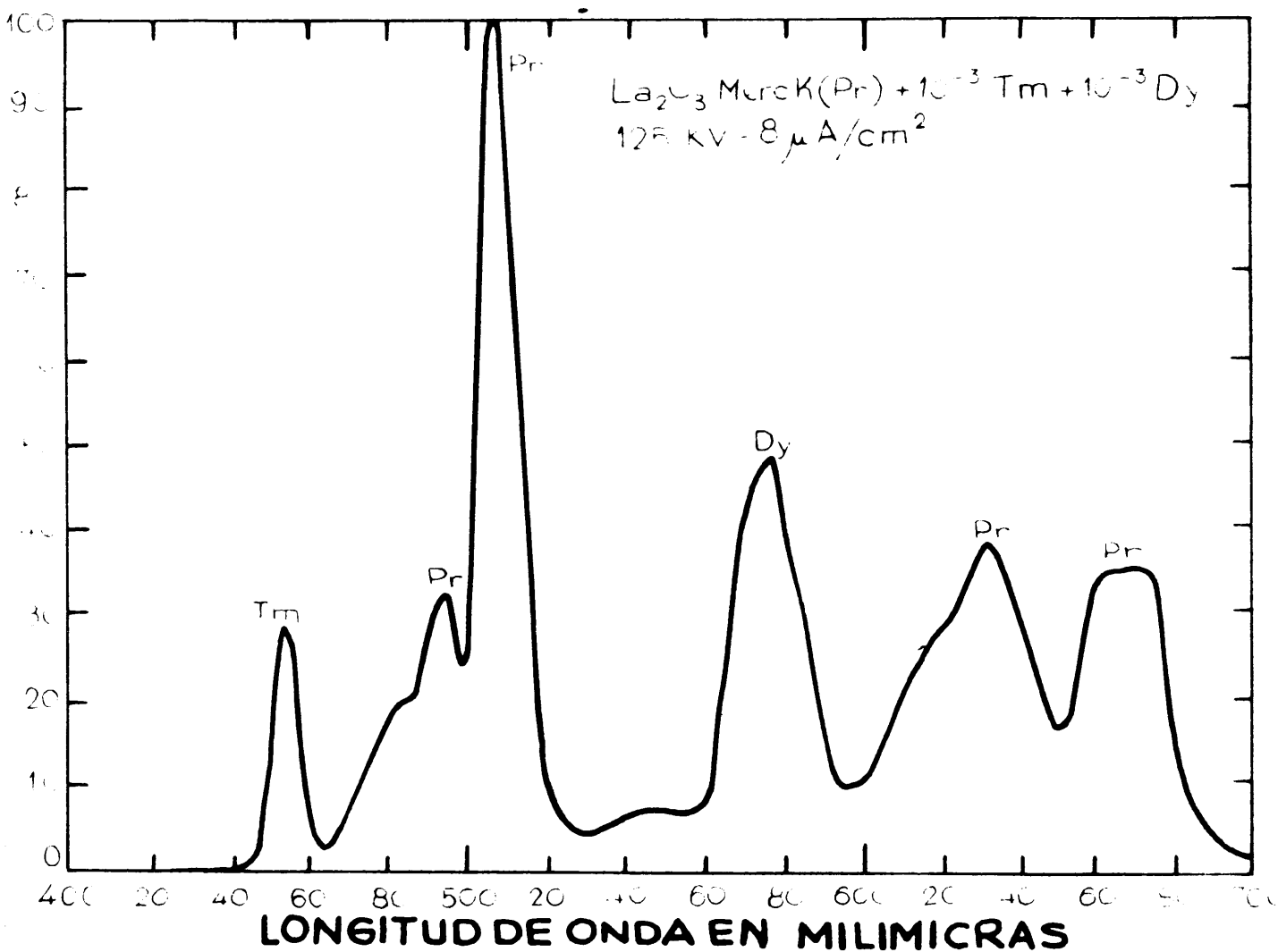


Fig. 20.

de emisión de una misma  $\lambda$  correspondientes a los distintos activadores. Esta circunstancia, unida a los efectos de inercia instrumental, trae consigo desplazamientos aparentes de los máximos, o bien síntesis de bandas, como ilustramos en la figura 21. Hecho que puede aplicarse igualmente al ojo humano como receptor espectral.

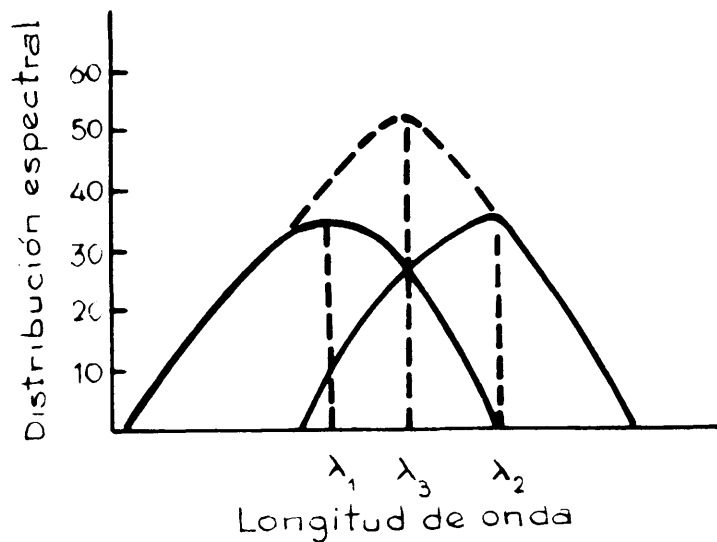


Fig. 21. Cambio del "color dominante" luminiscente por efecto de bandas próximas.

En estos casos siempre es posible, registrando algunos espectros con energía de excitación variable, escoger el más expresivo. A título de ejemplo presentamos el caso de un  $\text{La}_2\text{O}_3$  conteniendo abundante cantidad de Pr (Merck) y al que se añade Sm en la concentración de  $10^{-4}$  átomos/mol (fig. 22). Véase que, por el predominio y sensibilidad del Pr frente a la baja concentración del Sm, las bandas de esta tierra rara apenas destacan, fundidas con las del extremo rojo del Pr. Sin embargo, la superposición de ambos patrones (Pr y Sm), en papel vegetal, permite identificar los picos de esta región fácilmente.

Finalmente, si, a esta misma muestra conteniendo Pr (impureza) y Sm (adicción) se agrega Eu, se obtiene el espectro de la figura 23, en el que, de la misma suerte, y a pesar de solapar las bandas principales, puedan ser aún reconocidas las tierras raras que activan el sistema.

La concentración de las tierras raras adicionadas en toda esta serie de experiencias no ha sido inferior, en ningún caso, a  $10^{-5}$  átomos/mol, pues teniendo que enfrentarnos con el Pr como impureza de fondo, y ante la evidencia de comportarse este elemento como el activador de mayor rendimiento fluorescente en la base que estudiamos, es el espectro del Pr el que prevalece, siendo

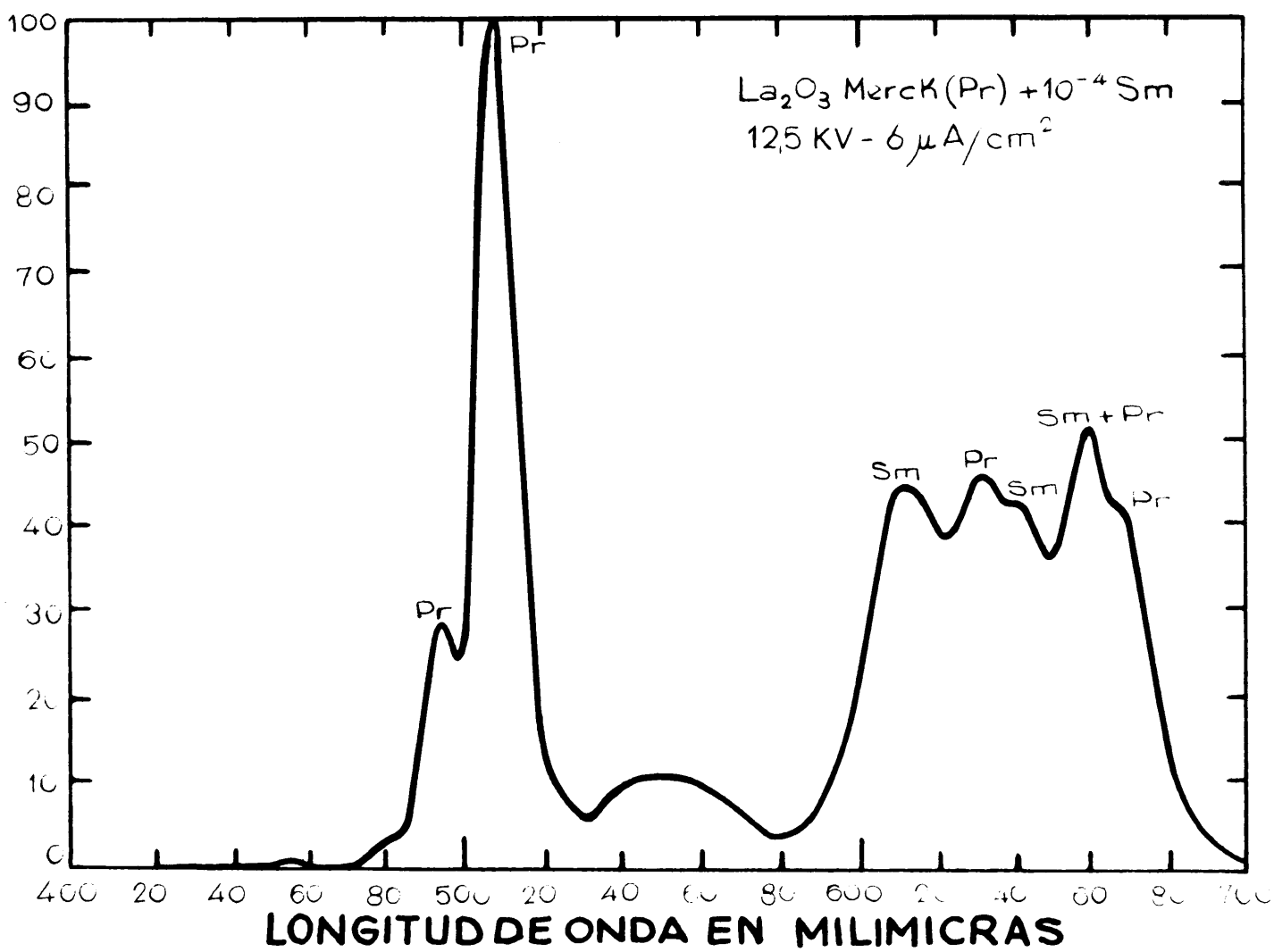


Fig. 22.



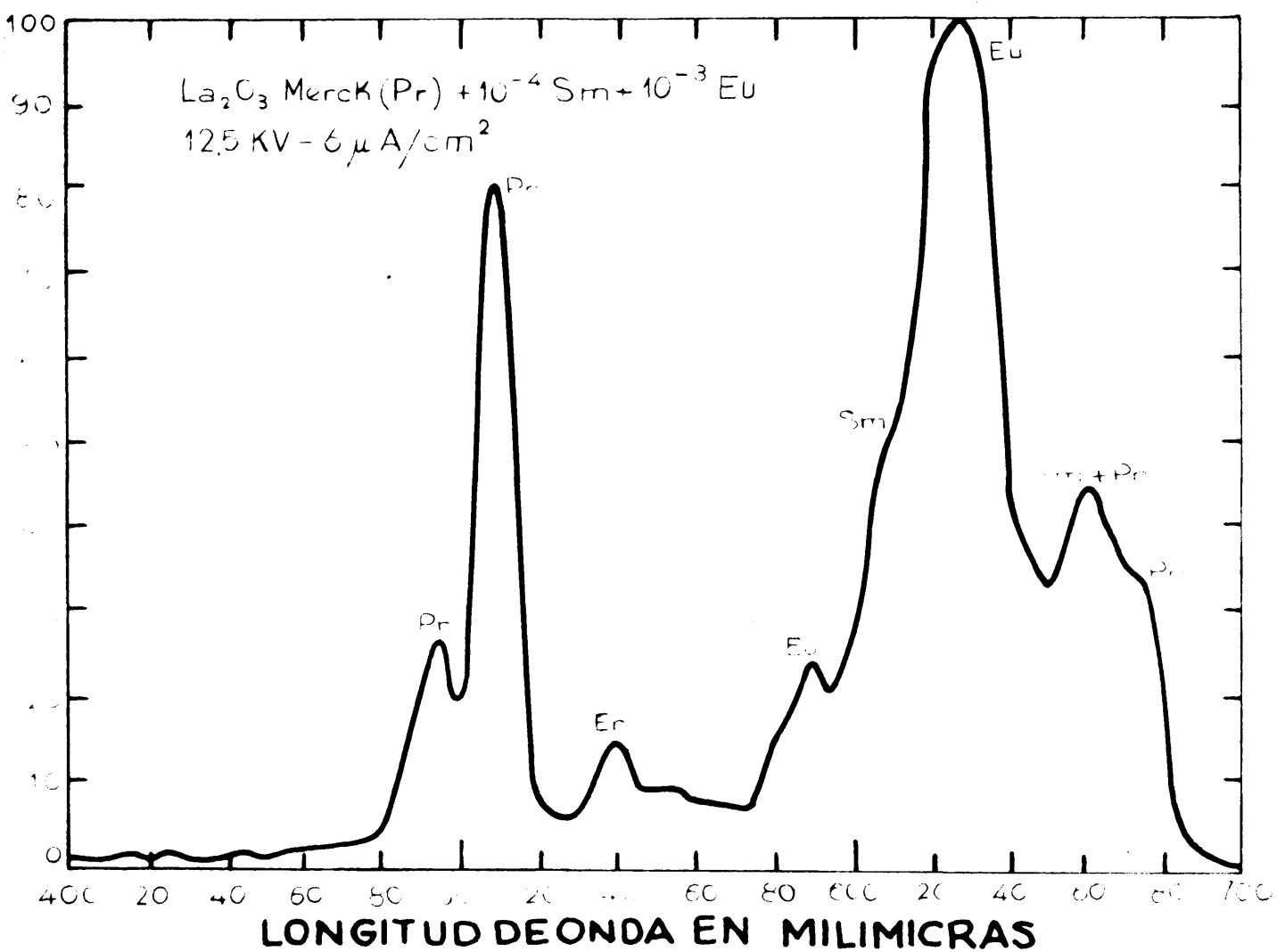


Fig. 23.

difícil apreciar mínimas cantidades de las otras tierras raras en concentraciones inferiores a la expresada.

Para poder establecer un criterio comparativo de sensibilidad de las tierras raras, como activadores del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sería necesario un  $\text{La}_2\text{O}_3$  totalmente libre de Praseo, al cual se le pudieran ensayar, una a una, todas las tierras raras. A falta de él nos conformaremos con el  $\text{La}_2\text{O}_3$  suministrado por la A.B.C.

#### b) Sensibilidad

Irradiada una muestra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (A.B.C.) "pura" (previamente calcinada a  $1.100^\circ$  en atmósfera de hidrógeno) con rayos catódicos de 12,5 Kv  $-5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  no se obtiene alguna respuesta alguna, al se exceptúa un diminuto pico en la posición de la banda 510 del Pr. Con una densidad de corriente catódica algo mayor ( $8 \mu\text{A}$ ) se aprecian ya las cuatro bandas del Pr. Y con  $10 \mu\text{A}$  el espectro estira su banda más intensa revelando claramente la impureza presente (véase fig. 24).

Si a esta misma muestra se le añaden  $10^{-6}$  átomos por mol de Pr y se excita con rayos catódicos de 12,5 Kv y  $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , se obtiene la figura 25. Espectro que, comparado con el obtenido para el mismo  $\text{La}_2\text{O}_3$  sin activador intencional y la misma energía de excitación, acusa la gran sensi-

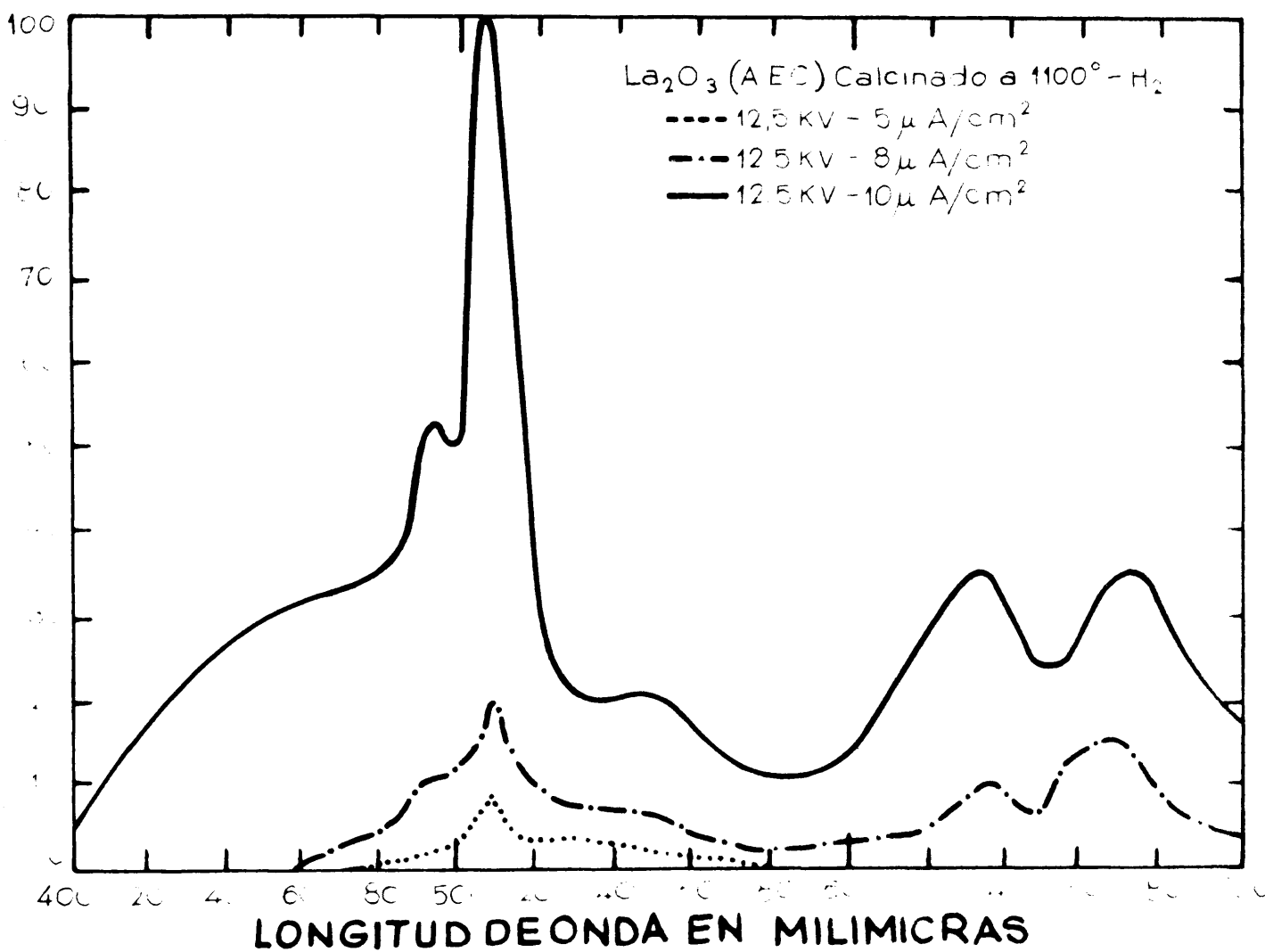


Fig. 24.

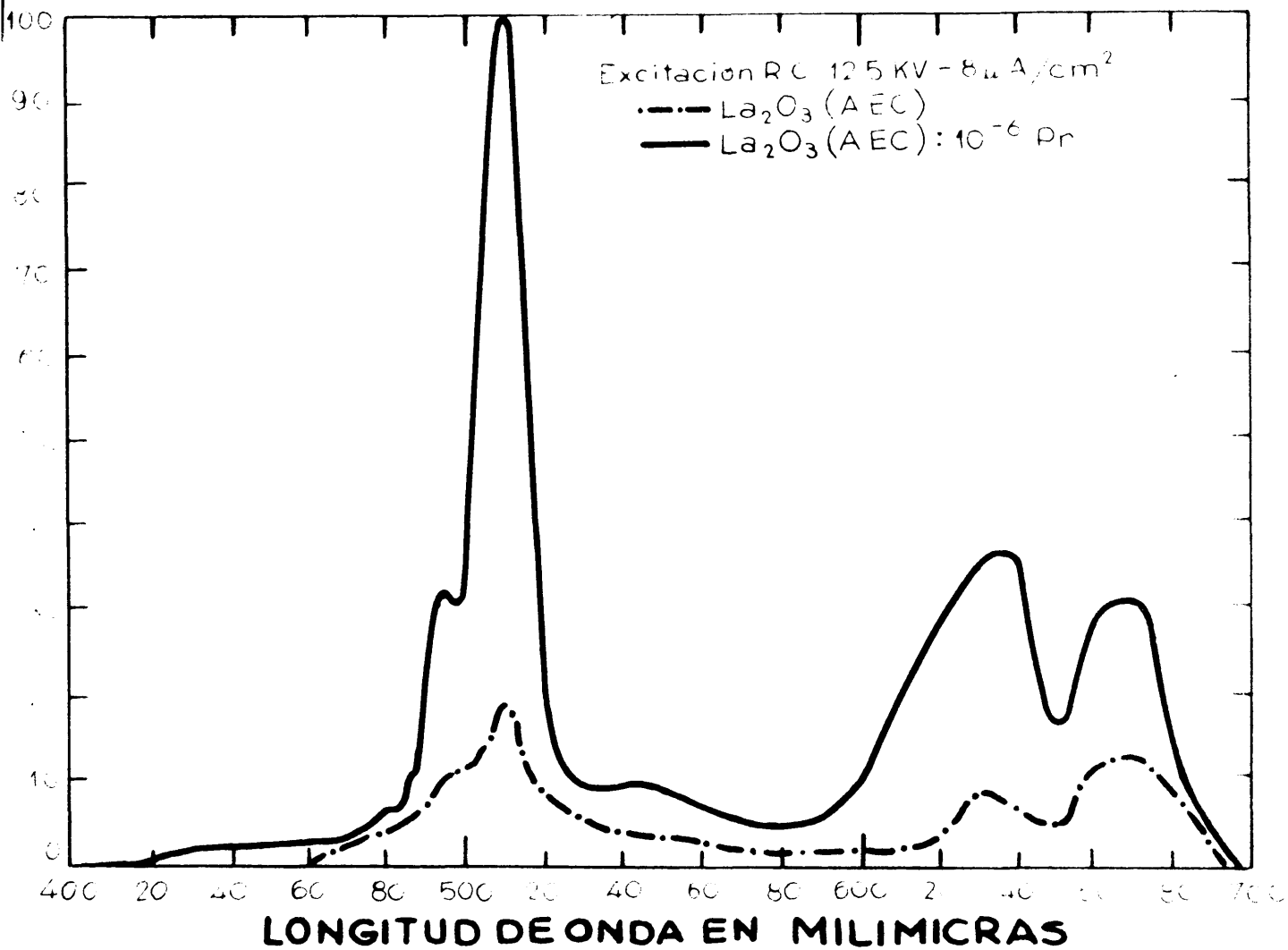


Fig. 25.

bilidad del Praseodimio como activador catodoluminiscente del  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La curva de emisión del  $\text{La}_2\text{O}_3:10^{-6}\text{Pr}$  corresponde a una media de varias experiencias pues la intensidad de respuesta (altura de los picos) varía de una hornada a otra.

Ensayos con Pr adicionado en la concentración de  $10^{-7}$  y  $10^{-8}$  átomos/mol dieron también una fluorescencia perceptible si bien hubo que elevar la densidad de corriente excitadora a 25 y 50  $\mu\text{A}$  respectivamente. Desgraciadamente no pudimos establecer una relación entre la altura del pico (510  $\text{m}\mu$ ) y la concentración del Praseodimio, pues la capacidad de una misma muestra para emitir luz depende, a excitación constante, de las condiciones de preparación (calcinación), proceso en el que, para el débil efecto que se mide, intervienen factores difíciles de gobernar. No obstante podemos afirmar que: 1) la sensibilidad del Pr como activador catodoluminiscente del  $\text{La}_2\text{O}_3$  es muy superior a la de las restantes tierras raras; 2) el orden de esta sensibilidad puede fijarse en concentraciones inferiores a  $4 \cdot 10^{-7} \%$ .

Ensayos similares efectuados con el Nd, Sm, Eu, Dy, Er y Tm, y a pesar de la presencia constante del Pr, nos permitieron fijar aproximadamente los valores límites que se reúnen en la tabla VII.

TABLA VII

Cuadro de sensibilidad de las tierras raras  
como activadores catodoluminiscentes del  $\text{La}_2\text{O}_3$

Elemento	Sensibilidad % en peso
Pr	0,0000001
Nd	0,01
Sm	0,00001
Eu	0,00001
Tb	0,0001
Dy	0,001
Er	0,001
Tm	0,001

Compárese, en primer lugar, la enorme sensibilidad del Pr, al que siguen Sm y Eu. Esta propiedad se refiere, desde luego, al papel de estos tres elementos como activadores del  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Las restantes tierras raras pueden mostrarse, tal vez, más sensibles cuando activen, en solución sólida, a otras bases distintas del  $\text{La}_2\text{O}_3$ . En nuestro caso, no es posible reconocerlas en concentraciones más bajas que las indicadas, por el hecho -tantas veces observado- de quedar su emisión enmascarada por

Las bandas del Pr, cuya inevitable presencia y alta sensibilidad fluorescente en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  impide discriminar toda traza de aquellos elementos por mucho que se fuerce la excitación.

Cuando la concentración de las tierras raras incorporadas aumenta, la energía de excitación necesaria para obtener la misma altura de una banda característica, lógicamente, disminuye. Y, de hecho, ocurre que, para concentraciones superiores a un valor dado, la energía catódica es ya lo suficientemente baja para no excitar la fluorescencia del Praseodimio de fondo. Véase, por ejemplo, la figura 26, en la que destacan predominantemente, en toda la región del espectro visible, las dos bandas características del Eu al incorporar éste a un  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Merck) en la concentración de  $10^{-1}$  átomos/mol. Obsérvese en que vinieron a quedar las dos bandas fuertes del Praseodimio. Nótese, también, la banda del Erblio, indudablemente introducida como impureza del Europio, a pesar de garantizarnos la firma proveedora (Johnson-Matthey & Co.), en el certificado "Specpure" que acompaña al óxido de Europio, la ausencia absoluta de otras tierras raras investigadas mediante análisis espectrográfico y polarográfico.

La banda del Erblio nos induce al punto a calcular mentalmente que, si la concentración del Pr en el

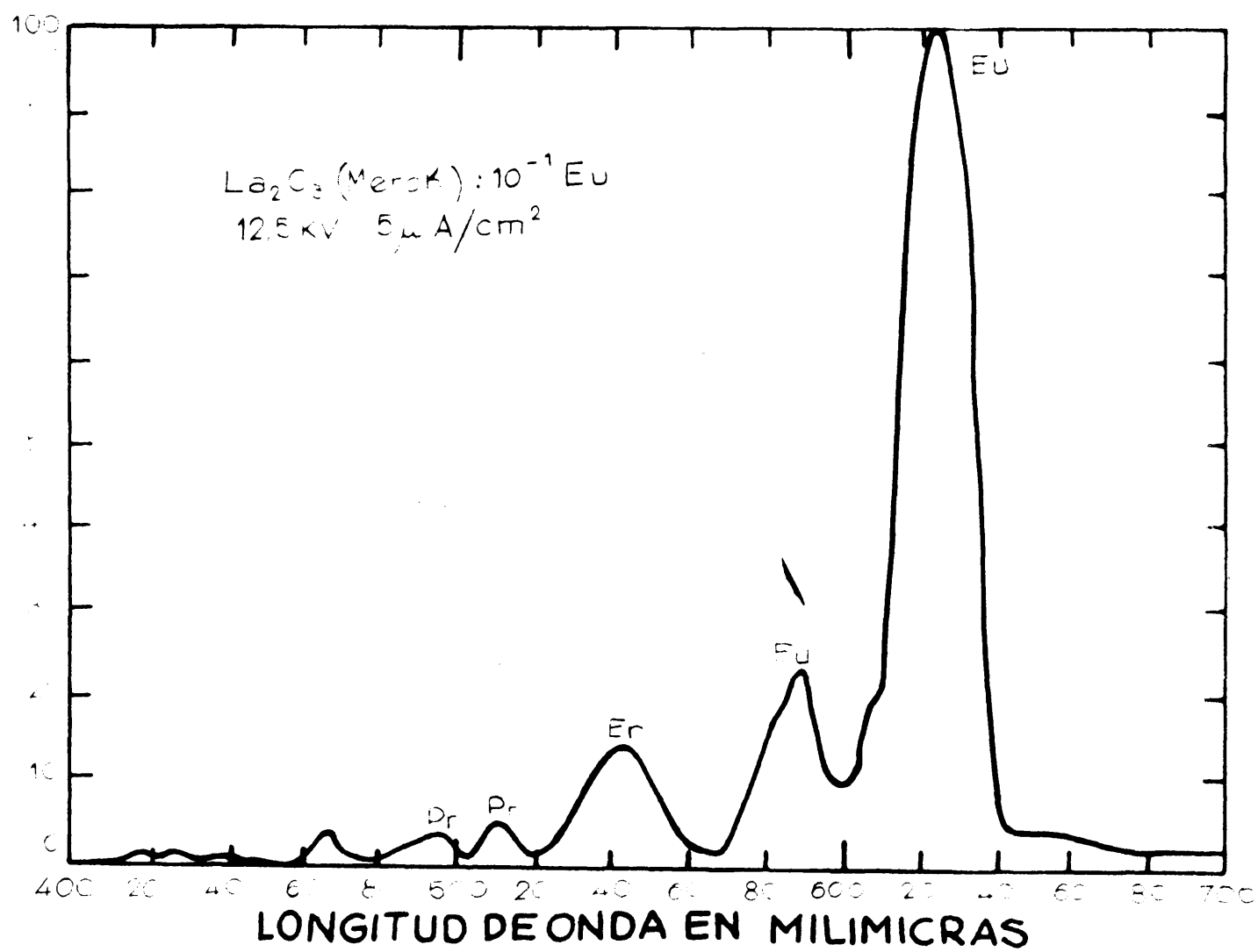


Fig. 26.



$\text{La}_2\text{O}_3$  Merck es del orden de  $10^{-6}$  átomos/mol, para que la banda del Erblio destaque sobre la del Praseodimio siendo la sensibilidad de este último más de 1000 veces mayor que la de aquel, deberá el Erbio hallarse en una concentración superior a  $10^{-3}$  átomos/mol. Y puesto que fue introducido por el Europio al incorporar éste al  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la concentración de  $10^{-1}$  átomos/mol, la concentración del Erblio en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  original será, cuanto menos, 10 veces mayor, o sea  $10^{-2}$  átomos/mol (aproximadamente 0,4 %).

Operando igualmente con otras tierras raras, es decir, adicionándolas en la concentración constante de  $10^{-1}$  átomos/mol, y comparando las mínimas energías de excitación necesarias para obtener similares alturas en las bandas más intensas, pudo corroborarse la sensibilidad relativa de las mismas, expuesta, con cifras aproximadas, en la tabla VII.

Insistimos nuevamente en la dificultad de poder establecer una relación cuantitativa entre la altura de las bandas de emisión y la concentración del activador que las produce. Esta relación pudiera establecerse, bajo excitación constante, con cristales ideales. Pero, en realidad, la naturaleza cristalocímica varía sensiblemente de unas muestras a otras —aun preparadas en condiciones de laboratorio lo más similares posible— e incluso para una misma

muestra, de una hornada a otra. El mayor o menor grado de difusión del activador en el microcristal base, la mejor o peor formación de éste, la posibilidad de contaminaciones durante la calcinación, o bien de una incipiente hidrólisis superficial al fotometrar, etc, afectan suficientemente a la reproducibilidad de resultados para que las aplicaciones analíticas que esbozamos puedan aspirar a algo más que a un método semicuantitativo.

### c) Comparación con otros métodos

Sobre el análisis fluorescente de tierras raras, en estado sólido, hay antecedentes. Dos de los trabajos más destacados —sino los únicos— son el de Tomaschek y Deutschbein (36) y el de Gebrecht y Tomaschek (21). Subrayan estos autores la importancia que un análisis rápido puede tener en la separación industrial de las tierras raras, así como en la determinación del grado de pureza en productos finales, y critican los métodos físicos que, a la sazón, se aplicaban, a saber: "Análisis con Rayos X" y "técnicas de absorción de las soluciones cuando se trata de iones coloreados".

El método roentgenográfico falla, a menudo, a causa de la superposición de líneas. En cuanto al análisis por ab-

sorción poco se consigue cuando los espectros resultan débiles, tal es el caso del Sm, Eu, Tb y Dy. En cambio, la fluorescencia de estas mismas tierras raras, en solución sólida, puede permitir su fácil reconocimiento.

Tomaschek y Deutschbein (36) miden los espectros de fluorescencia del Sm como impureza en óxidos, sulfuros, fluoruros y sulfatos de los metales alcalino-térreos. Y Gobrecht y Tomaschek (21) investigan la posibilidad de reconocer al Sm, Eu, Tb y Dy, como impurezas del Acetato de Lantano. Tales sistemas, en estado sólido, eran sometidos a la irradiación de una lámpara de arco de carbón prevista de filtros adecuados (excitación con ultravioleta). La luz emitida (fotoluminiscencia), descompuesta mediante un espectroscopio de bolsillo, les facilitaba la cómoda identificación de las impurezas citadas. La sensibilidad alcanzada por estos autores, en el sistema "Acetato de Lantano-tierra rara", es del orden del 2 % con Sm, 0,001 % con Eu y 0,5 % con Dy.

En nuestro caso (catodoluminiscencia), la sola consideración de que la energía de excitación es más intensa, ya hace suponer, de antemano, una mayor sensibilidad analítica (véase la tabla VII).

- - -

El análisis espectroquímico de tierras raras ha

progresado también en los últimos años. Sin embargo, a causa de la extraordinaria riqueza de líneas y de no concurrir suficientemente la influencia mutua de las distintas tierras raras, todo intento de mejorar la precisión del método, resultó penoso.

En un capítulo anterior ya anticipamos al dificultad que presentaban las muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  "puras" para permitir reconocer, por vía espectrográfica, las impurezas de tierras raras que les acompañan.

Valiéndonos del espectrógrafo de red de este Instituto (6,4 metros de radio de curvatura) sentábamos como límites de reconocimiento las concentraciones mínimas de  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  átomos por mol. de  $\text{La}_2\text{O}_3$  para el Pr y Sm respectivamente, o sea 0,04 % y 0,004 %. Pero a pesar de haber repetido estos ensayos varias veces, las cifras nos parecían un tanto inseguras.

- - -

La bibliografía espectroquímica de tierras raras (37 y 38) vino a establecernos, en general, como límites de concentración mínimos reconocibles, según métodos de excitación con arco, los valores comprendidos entre 0,1 y 0,01 %. La reputada obra de Osterer y Junker (Spektren der Seltenen Erden.- Vattiano, 1945) refrenda estas cifras.

Sabemos que la apreciación de determinadas líneas espectrales depende de la zona de estudio utilizada, y que, en el caso de las tierras raras, la extraordinaria aglomeración de líneas y su coincidencia en zonas no deseables (bandas del cianógeno producidas por los electrodos soporte de grafito) hacen sumamente difícil su reconocimiento cuando la concentración desciende de aquellos límites. Con el empleo del  $\text{La}_2\text{O}_3$  como sustancia de fondo, el problema espectroquímico todavía se agrava más por las bandas de este óxido, hasta el punto que, con un espectrógrafo de mediana dispersión, en tales condiciones, la sensibilidad difícilmente pasa de 0,1 %.

Comparar, pues, la sensibilidad catodoluminiscente de las tierras raras disueltas en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  con la obtenida por métodos espectroscópicos de determinación de aquellos elementos, cuando se contienen en dicho óxido, sería ocioso. No tan irrazonable es comparar nuestra catodoluminiscencia del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , incorporando tierras raras, con la fluorescencia de estas últimas disueltas en otras sales sólidas.

A pesar de todo, con los datos que hemos reunido intentamos establecer un cuadro comparativo (tabla VIII). Pero adviértase que toda comparación de sensibilidades dada aquí, se refiere, de un lado, a la fluorescencia apreciada por nosotros en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  poseyendo trazas de tierras raras

(catodoluminiscencia) cotejada con la descrita por Gobrecht y Tomaschek (fotoluminiscencia) aplicada al reconocimiento de las mismas tierras raras como impurezas del Acetato de Lantano, y, de otro, a los valores espectroquímicos hallados en la bibliografía relativos a las líneas últimas de las tierras raras contenidas en otros diluyentes (MgO, NaCl, etc).

TABLA VIII

Cuadro de sensibilidad de las tierras raras, como activadores catodoluminiscentes del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , comparada con la alcanzada por otras técnicas (fotoluminiscencia y espectroquímica) para las mismas tierras raras cuando se contienen en otras sustancias que el  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Elemento	Orden de sensibilidad en %		
	Catodoluminiscencia de las T.R. en el $\text{La}_2\text{O}_3$	Fotoluminiscencia de algunas T.R. cuando activan al Acetato de Lantano en solución sólida (Gobrecht y Tomaschek)	Análisis espectroquímico
Pr	0,0000001		0,01 (38)
Nd	0,01		0,01 (38)
Sm	0,00001	1	0,01 (39,40,41)
Eu	0,00001	0,001	0,01 (39,40,41)
Tb	0,0001		
Dy	0,001	0,1	0,01 (38)
Er	0,001		0,001 (38)
Tm	0,001		0,001 (38)

En definitiva, sobre la posibilidad de reconocer tierras raras en solución sólida, dos conclusiones pueden extraerse de la tabla VIII.

1º Que la luminiscencia excitada con rayos catódicos, al permitir una mejor regulación de la energía excitante, constituye un medio analítico más eficaz que el de la fluorescencia excitada por ultravioleta.

2º Que en el caso particular de tener que identificar Pr, Sm, Eu, Dy, Tb, Er y Tm como impurezas del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , el método catodoluminiscente se muestra muy superior al espectrográfico.

### III. ACTIVACION DEL $\text{La}_2\text{O}_3$ CON OTROS ELEMENTOS

El ensayo de otros activadores (metales pesados) para el  $\text{La}_2\text{O}_3$  hubo que basarlo, teóricamente, en análogos principios a los que rigen la formación de cristales isomorfos.

Se sabe que en la preparación de un luminóforo ideal (42), toda incorporación de un ión metálico extraño, como sustituyente de red, depende, lógicamente, del radio iónico del catión sustituyente, de su carga, electronegatividad, etc, además de la facilidad de formar con el anión de la base un compuesto de la misma forma cristalina que la determinada por el catión sustituido, y con dimensiones de celdilla que no provoquen en la red base excesiva distorsión (\*). En nuestro caso se trata, pues, de buscar iones que, por su naturaleza físico-química, se asemejen lo más posible al lantano.

Sin embargo, en otros tipos de luminóforos, se ha demostrado que es posible incorporar activadores a la red base cristalina a pesar de poseer valencia

---

(\*) Esta hipótesis prejuzga, naturalmente, que las leyes que rigen las soluciones sólidas a muy bajas concentraciones -tales como las de los activadores en luminóforos corrientes- sean las mismas que para altas concentraciones.



distinta de la del catión. Tal es el caso del  $\text{ZnS}$  activado con  $\text{Ag}$  monovalente. La evidencia experimental de que en el  $\text{ZnS}$  existe cierta fracción de iones Cinc en estado monovalente indujo a establecer la hipótesis de "compensación de valencia" aún para altas diluciones del activador. De esta suerte, un catión de valencia impar, incorporado al  $\text{ZnS}$ , puede asociarse al Cinc -en su forma reducida- constituyendo una agrupación de valencia par (43).

Esta compensación espontánea ha servido para explicar la activación del  $\text{ZnS}$  con  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  y  $\text{Au}$  monovalentes, pero sería difícilmente aceptada en otras sustancias base tales como sales u óxidos de Lantano, dada la alta estabilidad del ión  $\text{La}^{+++}$ .

Recientemente, los trabajos de Kröger (43) han hecho suponer otro tipo de compensación, aún en el  $\text{ZnS}$ , que el autor denomina "colateral". Se trata de añadir, con el activador, otro ión inerte ("coactivador") de valencia compensadora. Así,  $\text{Al}^{+++}$  para  $\text{Ag}^+$  como activador del  $\text{ZnS}$ , en el que un ión trivalente que, de por sí, no activa al  $\text{ZnS}$ , sirve para intensificar la banda de emisión fluorescente del ión  $\text{Ag}^+$ .

Basados en estas consideraciones, nosotros po-

demostrar, como activadores del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , dos tipos de activación:

1º) Incorporando iones que se parezcan lo más posible al  $\text{La}^{+++}$ .

2º) Incorporando otros iones de valencia distinta a la del Lantano, acompañados de coactivadores o compensadores de carga apropiados.

La tabla IX da cuenta de las experiencias de activación realizadas, así como de los resultados logrados.

TABLA IX

Muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  calcinadas durante dos horas en atmósfera de hidrógeno a  $1100^\circ$ .

Activador y concentración (át./mol)	Color de la muestra	Catodoluminiscencia
Sc - $10^{-3}$	Blanco	Azul
Y - $10^{-3}$	Blanco	
Bi - $10^{-3}$	Blanco-amarillento	
Cd $10^{-4}$ - La $10^{-3}$	Blanco-amarillento	
Zn $10^{-4}$ - La $10^{-3}$	Blanco-grisáceo	
Hg $10^{-4}$ - La $10^{-3}$	Blanco-grisáceo	
Cu $10^{-4}$ - La $10^{-3}$	Blanco	
Pb $10^{-4}$ - La $10^{-3}$	Blanco-amarillento	

El único activador que se mostró efectivo fue el Bismuto, hecho del que ya teníamos precedentes (44).

Con el fin de estudiar la influencia que, sobre los resultados óptimos, tuvieran las condiciones de preparación, se incorporó este activador en forma de óxido, así como en solución, al estado de Nitrato de Bismutito, procedimiento este último que, por facilitar la dosificación e incorporación del Bismuto dio, como se esperaba, los mejores resultados.

También se experimentó con distintas atmósferas de calcinación ( $N_2$ ,  $H_2$  y Aire) sin observar diferencia alguna en la luminiscencia lograda.

La figura 27 nos da la banda de emisión del Bi en el  $La_2O_3$ . Obsérvese la anchura de la banda (más de  $100\text{ m}\mu$ , entre los puntos de inflexión de las dos ramas), característica de los metales pesados, comparada con la estrechez típica de las bandas de las tierras raras (menos de  $10\text{ m}\mu$ ). Nótese también el carácter aditivo de los espectros de emisión por el pico del Praseodimio. Este pico ( $510\text{ m}\mu$ ), así como las dos pequeñas bandas apreciadas en el extremo rojo del espectro, corresponden al Praseodimio de fondo.

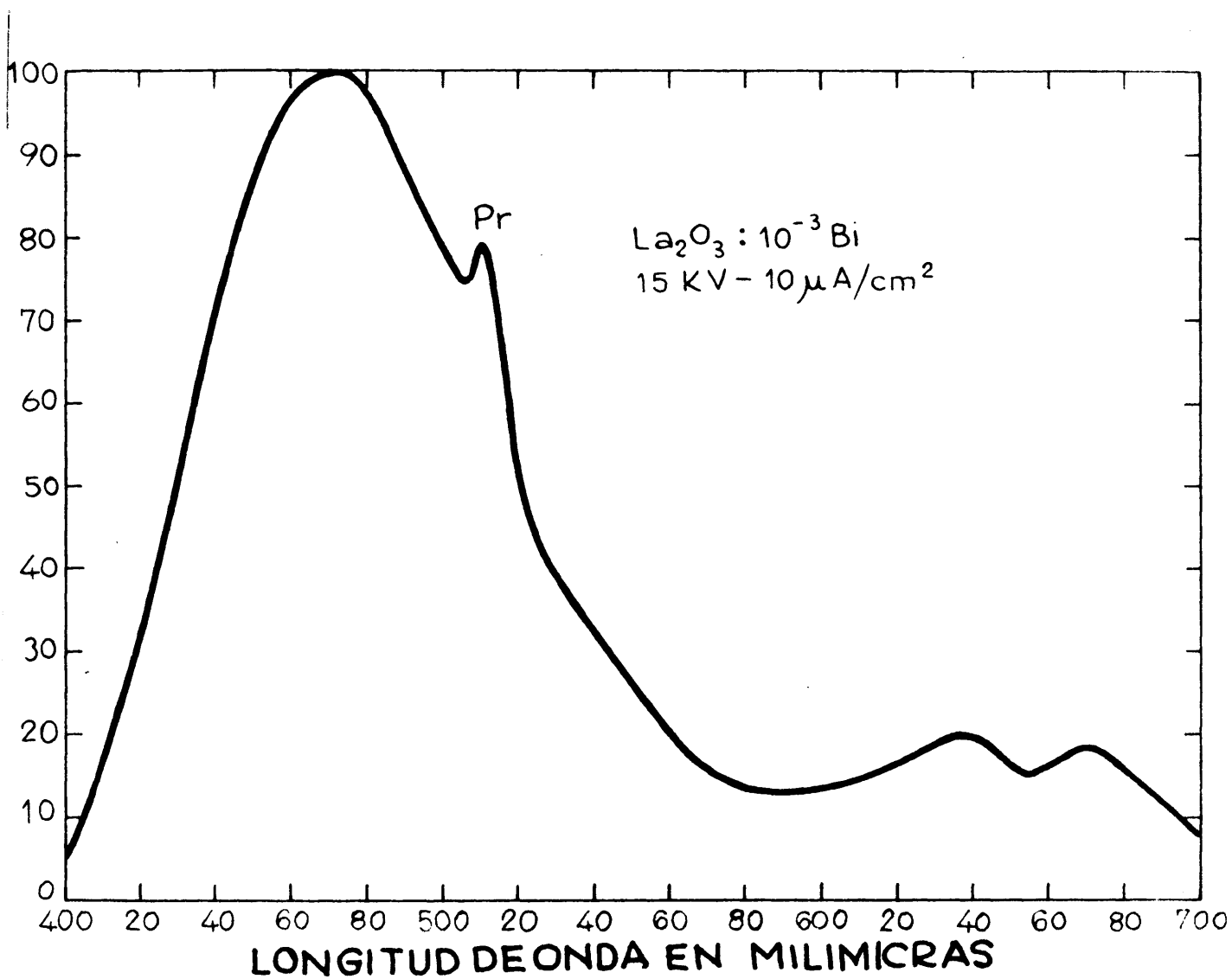


Fig. 27 .

#### IV. CATODOLUMINISCENCIA DE LOS ÓXIDOS TERNARIOS DEL TIPO DE LA PEROVSKITA CONTENIENDO LANTANO

##### 1. INTRODUCCION

La posibilidad de producir hoy nuevos sistemas luminiscentes no es ya, ciertamente, tan remota. Es seguro el número de sólidos cristalinos que con un activador (con o sin coactivadores), tipo de excitación y temperatura adecuados, pueden mostrar luminiscencia. Y el hecho de haber estudiado con resultados positivos la catodoluminiscencia del  $\text{La}_2\text{O}_3$  invita a prolongar el presente trabajo con otros óxidos constituidos por este elemento.

Conociendo la luminiscencia del  $\text{La}_2\text{O}_3$  activado por tierras raras, es de esperar que cualquier óxido más o menos complejo, que contenga Lantano, ha de prestarse también a ensayos de sustitución parcial de este elemento por tierras raras, u otras cationes, dando bandas de emisión luminiscentes características del activador y de la nueva red cristalina.

Buscando en la bibliografía tales óxidos nos detuvimos ante el  $\text{LaAlO}_3$  y el  $\text{LaGaO}_3$ , ambos con la es-

estructura de la Perovskita (45).

Estos dos últimos son blancos, lo que significa ya una ventaja en su elección, pues de ser coloreados podría ser absorbida parcialmente la propia luminiscencia. Además, la estructura cúbica, ligeramente distorsionada, que posea, permite concebir una base luminiscente con más amplias posibilidades que la del  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Entre las propiedades de este tipo de óxidos (figura también, en mayor extensión que en otros sólidos (46 y 47), la de admitir en su malla cristalina a otros óxidos complejos de análoga estructura (solución sólida), lo que se presta a sustituciones múltiples en los dos óxidos dobles citados, con arbitrarias variaciones en la constante de red.

Ante la magnitud de la exploración sistemática que ante nosotros se ofrecía tuvimos que limitarnos -si queríamos afinar detalles- a algunos óxidos, y muy especialmente al  $\text{LaAlO}_3$ . Las razones de tal preferencia se basaron, de momento, en que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es también una base luminiscente; por ejemplo, el  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  (rubí artificial), lo que duplica las posibilidades de ensayo de activadores para el  $\text{LaAlO}_3$ , toda vez, que, al reemplazamiento del La por tierras raras (catódicos de gran volumen) se suma la de sustituir el Al por los metales de

transición Cr, Mn, Ti, etc. El Aluminio trivalente es un catión pequeño con mucha carga y, por tanto, dotado de gran poder de deformación. En torno a él, en el cristal, cabe suponer que exista una alta densidad electrónica que facilite las transiciones ópticas de cualquier átomo extraño sustituyente.

## 2. ESTUDIO CRISTALOGRAFICO PRELIMINAR

### a) Consideraciones previas

A los compuestos con estructura de Perovskita se les asigna la fórmula general  $ABX_3$ .  $A$  representa un catión de gran tamaño con elevado número de coordinación,  $B$  un catión pequeño que pueda coordinarse hasta con 6 iones, y  $X$  el anión (generalmente oxígeno o fluor).

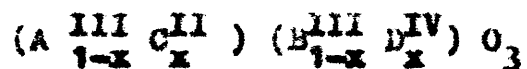
Si nos atenemos sólo a las Perovskitas de oxígeno, la estructura ideal del compuesto  $ABO_3$  -óxido doble más bien que sal conteniendo oxianión- puede representarse con la figura 28, en la que el catión grande  $A$ , con número de coordinación 12, ocupa el centro de la celda cúbica; el catión pequeño  $B$ , octaédricamente coordinado con 6 oxígenos, los vértices del cubo; y el anión  $O^{2-}$  el punto medio de las aristas.

Nótese que esta estructura no prejuzga una valencia determinada en los cationes. Lo que importa es que la suma de valencias positivas sea igual a seis. Es decir que lo mismo puede hallarse una estructura de Perovskita en  $A^{III} B^{III} O_3$ , que en  $A^{II} B^{IV} O_3$ ,  $A^I B^V O_3$ , etc.

Además, en una misma fase de Perovskita caben sustituciones parciales. Por ejemplo: en el compuesto  $A^{III} B^{III} O_3$



puede verificarse la siguiente sustitución:



en la que los iones C y D representan, respectivamente, a un ión de gran radio y a otro ión de radio pequeño.

Si en la figura 28 consideramos los radios iónicos (R) de los componentes, es fácil entrever la relación

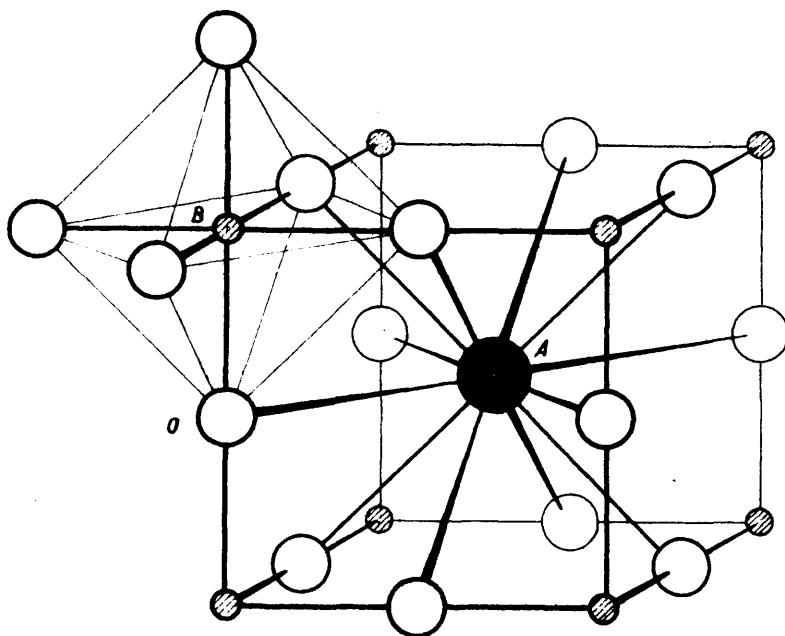


Fig. 28 .- Perovskita ideal

- A. Catión de gran volumen (alcalino-térreos, tierras raras, Bi, Pb, etc)
- B. Catión de pequeño volumen (Al, Zn, Cr, Ti, Ga, Ge, etc)
- O. Oxígeno.

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_C)$$

Sin embargo existen compuestos , naturales o artificiales, con estructura de Perovskita, cuyos radios iónicos, por no cumplir exactamente esta relación, deforman ligeramente la red. Por ésto Goldschmidt introduce el siguiente factor de tolerancia  $t$

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_C)$$

Al depender la estabilidad de dicha estructura del tamaño relativo de los iones, se ha establecido la siguiente regla (48) :

- $t < 0,89$  estructura cúbica (Perovskita ideal)
- $0,8 < t < 0,89$  modificación rómbica
- $t > 0,8$  estructura de la ilmenita

Según esto, el cálculo de  $t$  para el  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{LaGaO}_3$  nos da 0,95 y 0,91 (Perovskitas ideales) respectivamente.

### b) Síntesis y confirmación estructural

En general, para conocer el grado en que tiene lugar una reacción de estado sólido (por ejemplo entre dos óxidos) a altas temperaturas, se acude a los espectrogramas de difracción por rayos X. La comparación de este espectro con los de los óxidos constituyentes (calentados por separado, a la misma temperatura) da rápidamente una idea de la extensión en que se verifica el proceso.

En un primer tanteo de comprobación estructural de los óxidos  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{LaGaO}_3$  procedimos a sintetizarlos a partir de los óxidos constituyentes. Para la obtención del  $\text{LaAlO}_3$  se pesaban en proporciones equimoleculares, el  $\text{La}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los que, para facilitar su mezcla, eran humedecidos y molidos en un mortero de ágata antes de calcinar. Otro procedimiento de preparación de la muestra, antes de exponerla al calor, consistió en unir soluciones equimoleculares de los nitratos respectivos, y coprecipitar ambos cationes con amoníaco. Este método dio mejores resultados, pues, con temperaturas inferiores, era igualmente posible la reacción.

En todos los casos se estudiaba siempre la reacción comparando entre sí los espectrogramas de difracción con rayos X.

En la fig. 29 mostramos el espectrograma de di-

fracción de la mezcla  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  calcinada en hidrógeno a  $1200^\circ$  durante 12 horas, comparada con los espectrogramas de los óxidos de partida.

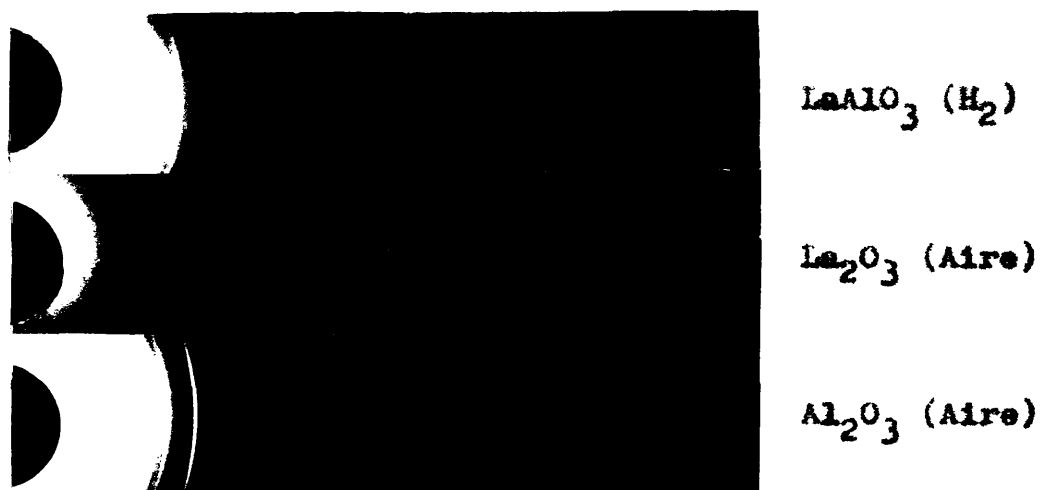


Fig.- 29.- Espectrogramas de difracción con rayos  $\lambda$  obtenidos en una cámara de polvo de 70 mm. de radio empleando la radiación  $\text{Cu-Z}_{\alpha}$ . Las muestras fueron calentadas a  $1200^\circ$  durante 12 horas en la atmósfera que se indica.

Véase que la estructura del  $\text{LaAlO}_3$  difiere totalmente de la de los óxidos constituyentes, sin mostrar restos de fase alguna correspondiente a estos últimos. Puede con ésto asegurarse que más del 95 % de los óxidos de partida han reaccionado.

Calcinando a temperaturas inferiores, o con

menos tiempo de exposición, la reacción no se muestra tan completa ya que en el espectrograma del  $\text{LaAlO}_3$  todavía se observan líneas de los óxidos constituyentes.

Para la síntesis del  $\text{LaAlO}_3$  es indistinto que se calcine en aire o en hidrógeno, pues, en ambos casos, se obtiene el mismo espectro de difracción. Sin embargo el  $\text{LaAlO}_3$  calcinado en hidrógeno ofrece sus líneas de difracción algo más nítidas que cuando se calcina en aire. De esto nos hemos asegurado repitiendo la síntesis varias veces, pues no era de presumir que tal diferencia pudiera manifestarse dada la alta estabilidad de los iones  $\text{La}^{\text{III}}$  y  $\text{Al}^{\text{III}}$ .

La tabla X da los valores obtenidos del espectrograma de difracción del  $\text{LaAlO}_3$ .

Con los datos de la tabla X se pudo calcular fácilmente la constante de red ( $a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 3,79 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ) cuyo valor coincide exactamente con el que registra la bibliografía (45).

Para la obtención del  $\text{LaGaO}_3$  se partió de los respectivos sesquióxidos mecánicamente mezclados en proporción equimolar.

La fig. 30 muestra los espectros de difracción del  $\text{LaGaO}_3$  comparados, también, con los de sus óxidos de partida.

TABLA X

Datos de difracción (espectrogramas del  $\text{LaAlO}_3$   
calcinado en hidrógeno)

d	Intensidad	$(h^2 + k^2 + l^2)$	Planos
3,79	F	1	100
2,68	MF	2	110
2,19	F	3	111
1,899	F	4	200
1,694	M	5	210
1,551	F	6	211
1,340	M	8	220
1,264	M	9	300
1,200	M	10	310
1,143	M	11	311
1,093	D	12	222
1,050	D	13	320
1,012	M	14	321
0,974	MD	16	400
0,919	MD	17	410
0,893	M	18	411
0,869	MD	19	331
0,847	M	20	420
0,835	D	21	421
0,807	D	22	332

MF = muy fuerte; F = fuerte; M = media; D = débil

MD = muy débil

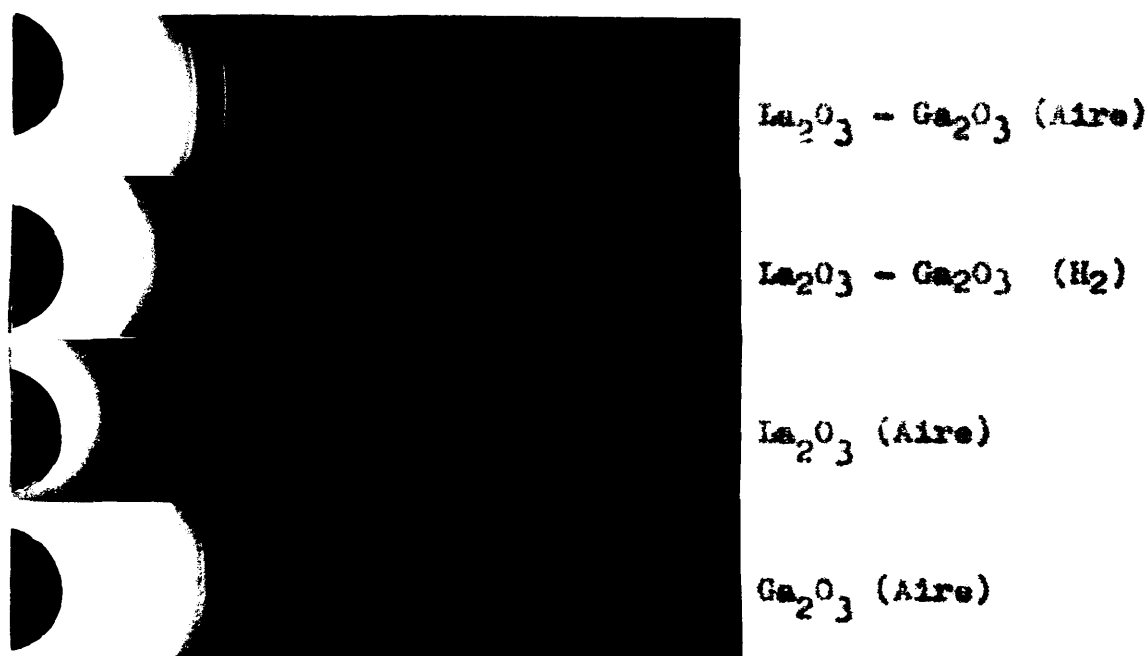


Fig. 30.- Espectrogramas de difracción de las mezclas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en cantidades estequiométricas, calcinadas en aire e hidrógeno a  $1200^\circ$  durante 10 horas. Compárense entre sí y con los espectros de sus óxidos de partida.

En ella puede verse que, calcinando en aire, se obtiene un espectro limpio correspondiente a una estructura ideal de Perovskita, mientras que si se calienta en hidrógeno no se obtiene estructura cúbica (reducción del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a  $\text{GaO}$ ). La formación del  $\text{LaGaO}_3$  calentado en aire, a partir de sus sesquióxidos, es tan completa como la del  $\text{LaAlO}_3$ , a juzgar por la visible ausencia de fases de sus componentes.

La medida de distancias que separan a las líneas del espectro del  $\text{LaGaO}_3$  cúbico nos ha permitido reunir los datos de difracción de dicha estructura en la tabla XI.

TABLA XI

Datos de difracción (espectrogramas del  $\text{LaGaO}_3$  calcinado en aire)

d	Intensidad	$(h^2 + k^2 + l^2)$	Planos
2,25	D	3	111
1,945	M	4	200
1,741	D	5	210
1,588	M	6	211
1,377	M	8	220
1,232	M	10	310
1,125	D	12	222
1,041	M	14	321
0,917	D	18	411
0,869	D	20	420
0,830	D	22	332

Con estos datos resultó como constante de red, el valor  $a = 3,89 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , dato que coincide igualmente con el hallado en la bibliografía.



c) Soluciones sólidas del  $\text{LaAlO}_3$  con otros compuestos  
oxitermarios de estructura Perovskítica.

Siguiendo la técnica de mezclar óxidos, humedecerlos, molerlos y calcinarlos a  $1200^\circ$ , obtuvimos espectros de difracción con los siguientes sistemas

- 1)  $\text{LaAlO}_3$  -  $\text{CaTiO}_3$
- 2)  $\text{LaAlO}_3$  -  $\text{SrTiO}_3$
- 3)  $\text{LaAlO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$

Con excepción del último, toda mezcla preparada con los sistemas 1 y 2 se manifestó como verdadera solución sólida.

La tabla XII y la Fig. 31 dan cuenta de cumplirse la ley de Vegard para el  $\text{LaAlO}_3$ , mezclado en toda proporción con los titanatos de Calcio o Estroncio, dentro de los errores experimentales.

Obsérvese que, a pesar de la gran diferencia entre los valores del  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  (0,1 Å), ambos productos son capaces aún de dar perfectas soluciones sólidas. En cambio con el  $\text{BaTiO}_3$  ( $a=3,97$ ) cuya constante excede en 0,18 Å a la del  $\text{LaAlO}_3$ , no fue ya posible obtener tales soluciones, toda vez que los espectrogramas dieron siempre las fases de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$ , en toda proporción.

TABLA XII

Constantes de red del  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  halladas en la bibliografía, comparadas con los valores observados en las soluciones sólidas de las mezclas que se indican.

Nº de mezcla	Sintetizados	a (Å)
	$\text{LaAlO}_3$	3,79
	$\text{CaTiO}_3$	3,84
	$\text{SrTiO}_3$	3,89
1	1 $\text{LaAlO}_3$ - 1 $\text{CaTiO}_3$	3,82
2	1 $\text{LaAlO}_3$ - 5 $\text{CaTiO}_3$	3,83
3	1 $\text{LaAlO}_3$ - 1 $\text{SrTiO}_3$	3,84
4	5 $\text{LaAlO}_3$ - 1 $\text{SrTiO}_3$	3,80

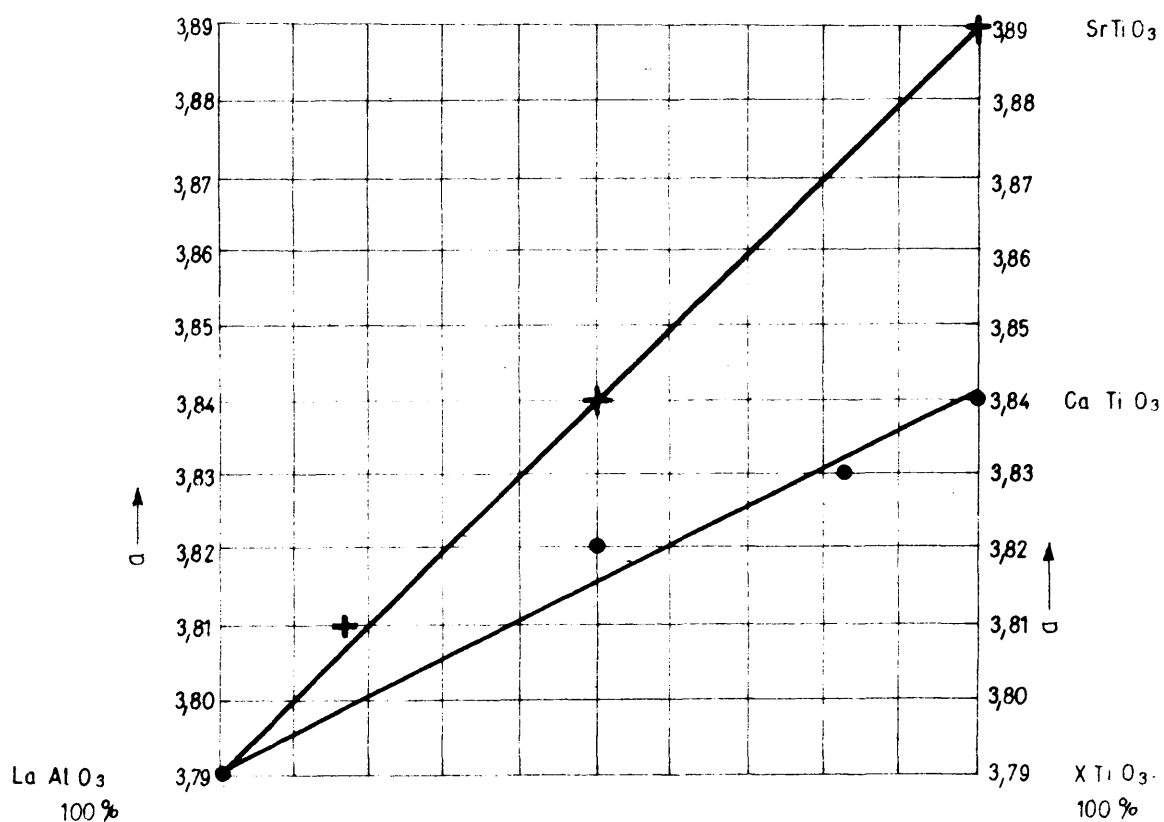


Fig. 31 .- Variación de la constante de red del  $\text{LaAlO}_3$  al incorporar en solución sólida otros compuestos de la misma estructura. Las gráficas se han trazado con los datos de la tabla XII.

## 3. COLORACION Y ESTABILIDAD

En la tabla XIII se hallan reunidos los primeros resultados que obtuvimos referentes al color (reflexión) natural y estructura de los materiales indicados en el capítulo anterior.

TABLA XIII

Coloración y estructura de productos con estructura de la Perovskita.

Productos	Temperatura de calcinación		Color	Estructura
	Aire	Hidrógeno		
LaAlO <sub>3</sub>	1200	1200	Rosado	Perovskita
LaAlO <sub>3</sub>			Blanco	Perovskita
LaGaO <sub>3</sub>	1100	1100	Tostado rojizo	Perovskita
LaGaO <sub>3</sub>			Blanco	
LaAlO <sub>3</sub> - CaTiO <sub>3</sub>		1100	Tostado	Perovskita
LaAlO <sub>3</sub> - SrTiO <sub>3</sub>		1100	Tostado	

El color del  $\text{LaAlO}_3$ , obtenido por calcinación al aire, es rosado, lo que se explica por el Praseodimio que, como impureza, acompaña al  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Ya vimos en la primera parte de esta memoria que el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , calentado en atmósfera oxidante, daba un matiz rosado, tonalidad que desaparecía si la calcinación se efectuaba en atmósfera reductora. Sólo a una impureza oxidable podía atribuirse esta coloración: más concretamente, a una tierra rara capaz de ofrecer dos estados de valencia. Por la coloración mostrada y la evidencia de estar presente en toda muestra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (cataluminiscencia) no podía ser otra que el Praseodimio.

Tal color rosado es más intenso en el  $\text{LaAlO}_3$  que en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  -aún haciendo intervenir en la síntesis del  $\text{LaAlO}_3$  un  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de alta pureza- propiedad que puede ser aprovechada, como criterio de calidad, en la comprobación de pureza de un compuesto de Lantano.

La coloración del Praseodimio se exalta aún más en la síntesis del  $\text{LaGaO}_3$  calcinado en atmósfera de aire (color tostado rojizo).

Como vemos en la tabla XIII la eliminación de este color de reflexión, en beneficio del rendimiento lumínico, se logra calcinando en atmósfera reductora. Esto es lo que ocurre, al menos, con el  $\text{LaAlO}_3$ . Con esta técnica el  $\text{LaGaO}_3$  da también color blanco pero su estru-

tura no es cúbica, por lo que hay que descartarle.

La síntesis de las soluciones sólidas:  $\text{LaAlO}_3$ - $\text{Ca}(\text{Sr})\text{TiO}_3$ , a pesar de operar en atmósfera reductora, no muestran color blanco, sino tostado. Puesto que los Titanatos de Calcio y Estroncio, así como el de  $\text{LaAlO}_3$  son blancos, calentados por separado, hemos de suponer que alguna impureza de los Titanatos revela su presencia al constituirse la estructura cúbica de la solución.

Para salir de dudas, se imponía la necesidad de una previa purificación de materiales, lo que se aplazó, de momento, para poder centrar la atención en el  $\text{LaAlO}_3$ .

Otra cuestión que interesaba era la de la estabilidad estructural.

Ya vimos que el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , en pocos minutos, comenzaba su transformación en  $\text{La}(\text{OH})_3$  cuando se exponía al aire.

Comparados el espectro de difracción con rayos X del  $\text{LaAlO}_3$  recién extraído del horno, con el obtenido del mismo producto tras exponerlo al aire durante una hora, se observó una pequeña diferencia consistente en una nueva línea. Esta línea pertenecía a la estructura

del  $\text{La}(\text{OH})_3$  según pudo comprobarse al confrontar dichos espectrogramas con el del  $\text{La}(\text{OH})_3$  (véase fig. 32).

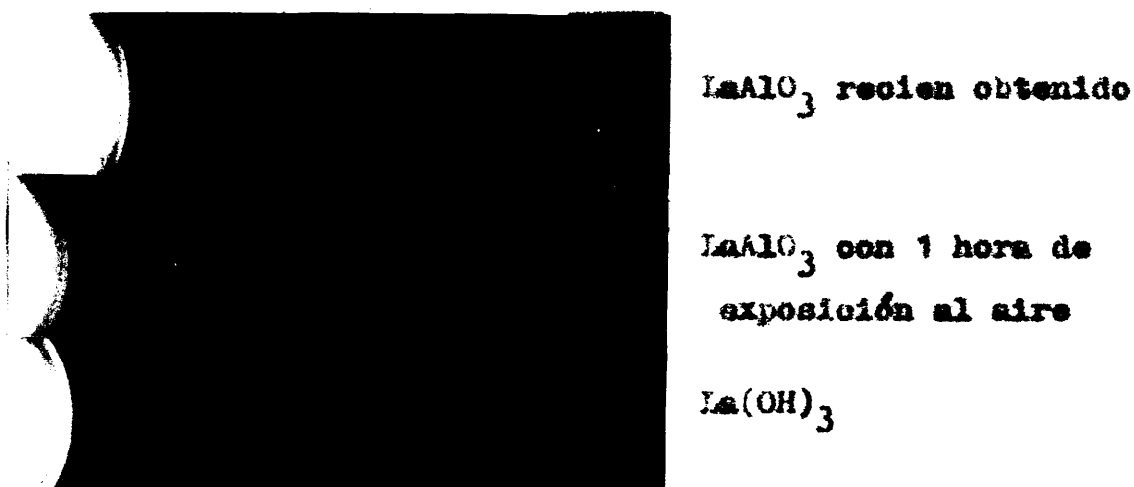


Fig. 32.- Comparación de espectrogramas de difracción con rayos  $\lambda$  del  $\text{LaAlO}_3$  seco,  $\text{LaAlO}_3$  hidratado y  $\text{La}(\text{OH})_3$

Era evidente, pues, la destrucción de la estructura por hidrólisis, lo que obligaba a guardar las muestras recién preparadas en un buen desecador, o, mejor, en tubos de vidrio cerrados a la lámpara.

#### 4. PREPARACION DEL $\text{LaAlO}_3$ DE ALTA PUREZA

##### (Purificación y síntesis)

La purificación de los materiales de partida —en el grado que nuestros medios de laboratorio permitiesen alcanzar— era necesaria como condición previa para la obtención de un producto capaz de mostrar actividades electrónicas reproducibles.

Acabamos de anticipar que el color de los compuestos  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{LaGaO}_3$ , calcinados en aire, se suponía originado por el Pr que, como impureza no intencionada, acompaña al  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

En principio, y puesto que la coloración que aquellos compuestos tenían era más intensa que la observada en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sospeché que, además del Pr, pudiesen intervenir las impurezas del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Pronto vimos que tal supuesto no era confirmable, y que el color no obedecía a otra causa que a la presencia inevitable de la tierra rara (Praseodimio).

De la purificación del  $\text{La}_2\text{O}_3$  (eliminación de metales pesados) ya informamos en el primer capítulo de esta memoria. Aquí sólo daremos sucinta cuenta de los



tratamientos aplicados al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con el fin de liberarle de probables impurezas metálicas.

A una solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (Mallinckrodt) se le añadía  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta un pH 6, se hervía después de añadir agua de Broro, se dejaba enfriar y se trataba con  $\text{H}_2\text{S}$  hasta saturación. Hervida de nuevo la solución para eliminar  $\text{H}_2\text{S}$ , se trataba con Cupferron para eliminar posibles trazas de hierro. Finalmente se cristalizaba dos veces, se disolvía de nuevo y se precipitaba el Al con amoníaco. El examen espectrográfico no reveló traza de metal alguno.

Mezclados el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{La}_2\text{O}_3$  en proporciones equimolares se moliden en húmedo y se llevaban a una navajilla de alundum, la que era introducida en el tubo de cuarzo del horno.

Como ya se dejó dicho, era inevitable la coloración rosada del producto  $\text{LaAlO}_3$  cuando se calcinaba en atmósfera de aire. Pensando también que tal fenómeno pudiera acentuarse por contaminaciones del soporte, se substituyó navajilla de alundum por otras de cuarzo y platino. El color persistía, no obstante, en todos los casos; y si con atmósfera de hidrógeno desaparecía, tenía que tratarse, forzosamente, de una impureza plurivalente contenida en el  $\text{LaAlO}_3$ . Esto es, la misma que dedujimos para el  $\text{La}_2\text{O}_3$ . En todo ensayo futuro de activación del  $\text{LaAlO}_3$  había que tener en cuenta, pues, esta circunstancia.

## 5. CATODOLUMINISCENCIA

La luminiscencia excitada por R. C. (15 Kv -  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) en un  $\text{LaAlO}_3$  de alta pureza, calcinado en  $\text{H}_2$  durante 12 horas, coincide espectralmente con la obtenida del  $\text{La}_2\text{O}_3$  preparado en iguales condiciones. Este espectro de emisión, como ya sabemos, es el del Praseodimio presente como impureza asociada al Lantano (compárense las figuras 24 y 33).

Al añadir Praseodimio al  $\text{LaAlO}_3$  en la concentración de  $10^{-3}$  át./mol y repetir el tratamiento térmico se obtuvo el espectro de la figura 34 que reproduce las bandas del Praseodimio sólo que más acentuadas (compárense las figuras 34 y 10).

A continuación se ensayaron como activadores todas las tierras raras empleadas en la primera parte de esta memoria, obteniéndose los mismos espectros de emisión que los que dió el  $\text{La}_2\text{O}_3$  (A.E.C.) cuando se activaba con cada uno de aquellos elementos.

El comportamiento del  $\text{LaAlO}_3$ , como base luminigente de las tierras raras, es, pues, el mismo que el del  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Vemos, por tanto, que ni el carácter eléctrico de esta nueva red cristalina ni el cambio en el índice de co

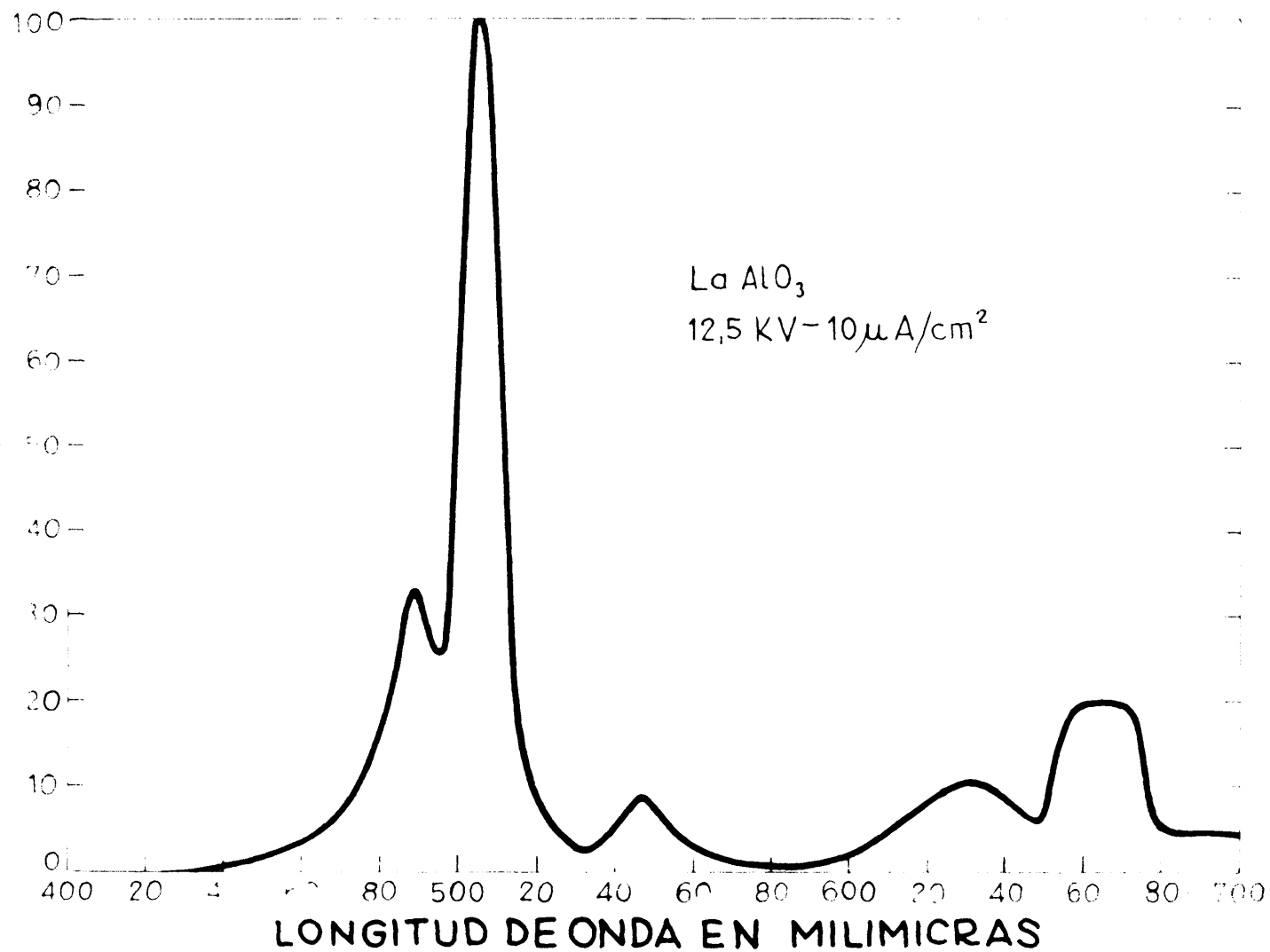


Fig. 33 .

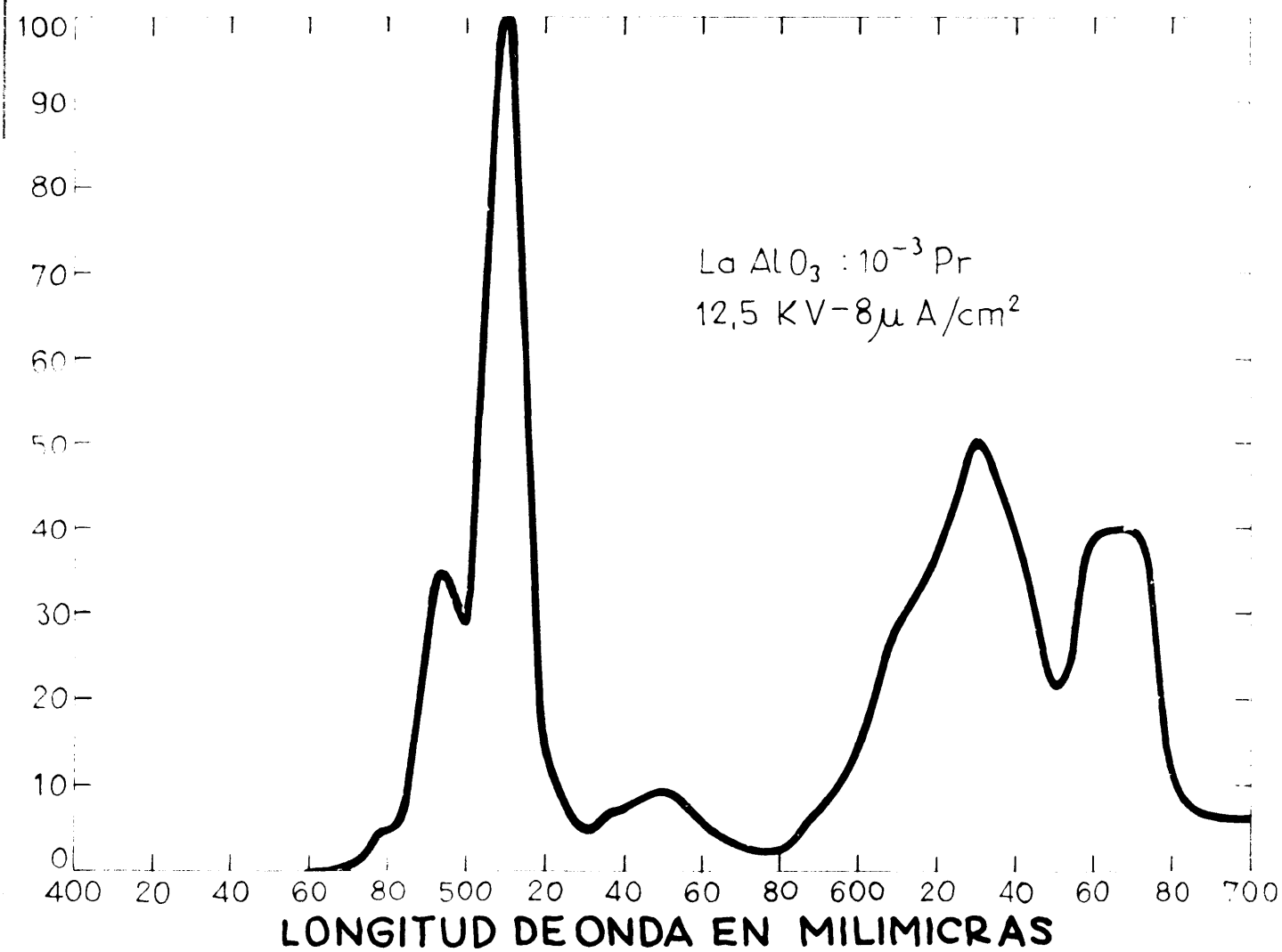


Fig. 34 .

ordinación del lantánido al pasar de 7 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) a 12 (Pervskita) muestran el menor atisbo de influencia en la posición de las bandas de emisión de las tierras raras.

Interesó, entonces, probar sustituyentes del Al en la misma estructura cúbica del  $\text{LaAlO}_3$ . El camino a seguir parecía lógico: Si la sustitución del La en el  $\text{LaAlO}_3$  daba espectros de emisión idénticos a los del  $\text{La}_2\text{O}_3$  cuando se activaban ambos sistemas con los mismos sustituyentes (iones grandes), cabía esperar que la sustitución del Al en el  $\text{LaAlO}_3$  pudiera darnos también espectros semejantes a los del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  activado con los mismos cationes (iones pequeños). Y así, se hicieron intervenir aquellos elementos comúnmente conocidos como activadores del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tales como el Cromo y Manganeso, más otros de los que por su condición isomorfa con el Al en forma de sesquióxido, pudiera esperarse alguna emisión (Antimonio, Arsénico, Vanadio, Titanio, etc).

A pesar del pronóstico ningún resultado halagüeño fue logrado en esta serie de experiencias, ya fue realizada la calcinación en atmósfera oxidante o reductora. Los espectros de emisión obtenidos revelaban siempre como único activador del sistema el indeseable Praseodimio de fondo. Sólo el empleo del Vanadio nos mostró una ancha -si bien débil- banda en el extremo rojo del espectro, cerca de las  $700 \text{ m}\mu$  (Figura 35).

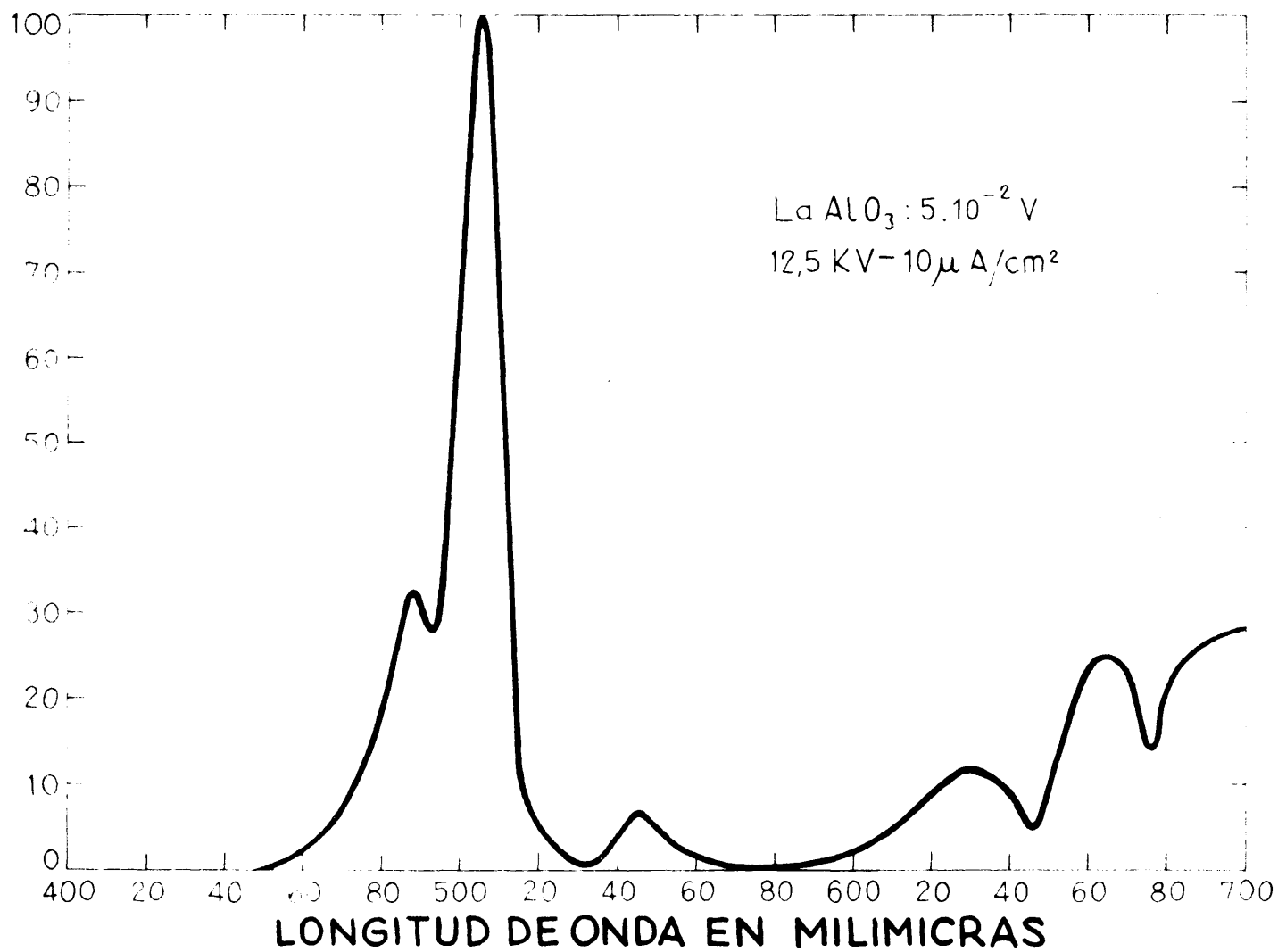


Fig. 35 .

Con el fin de estudiar finalmente la influencia que, sobre estos activadores metálicos, pudiera tener la variación de la constante de red, se verificaron sustituciones parciales en el cristal base teniendo en cuenta el tamaño de los sustituyentes y la compensación de carga, es decir, ciertas variaciones en la composición del cristal aunque conservando la estructura de la Perovskita.

Es bien sabido que la mezcla de óxidos, en solución sólida, trae consigo la creación de defectos (en general, vacantes de oxígeno) (49) (50), cuya existencia tanta importancia tiene en la electrónica del cristal. Y, así, se sustituyó parte del  $\text{La}^{\text{III}}$  por  $\text{Eu}^{\text{II}}$  ó  $\text{Sm}^{\text{II}}$  de gran radio iónico, a la par que era sustituido el  $\text{Al}^{\text{III}}$  por  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  ó  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  de pequeño tamaño (calcinación en atmósfera oxidante). Sin embargo, ningún éxito pudimos apuntar a estos intentos.

En un estudio experimental aparecido en la Revista de la American Ceramic Society (51) sobre sustituciones iónicas múltiples en la red de Perovskita, se practica la sustitución parcial de los iones A y B por más de un ión, con el fin de explorar ciertas propiedades cristalinas, especialmente las ferroeléctricas. Sir-

TABLA XIV

Activación con tierras raras de diversos compuestos de estructura perovskítica obtenidos calcinando al aire a las temperaturas que se indican.

Sustancia, activador y concentración	Tratamiento térmico		Color de la muestra	Catodoluminiscencia
	Temp. °C	Tiempo horas		
$KLaTi_2O_6$	1000	3	Blanco	Ninguna
$KLaTi_2O_6:Pr 10^{-3}$	1000	3	"	"
$KLaTi_2O_6:Sm 10^{-3}$	1000	3	"	"
$KLaTi_2O_6:Eu 10^{-3}$	1000	3	"	"
$KLaTi_2O_6:Dy 10^{-3}$	1000	3	"	"
$K_2CeLaTi_4O_{12}$	1000	3	Rosa oscuro	"
$K_2CeLaTi_4O_{12}:Pr 10^{-3}$	1000	3	" "	"
$K_2CeLaTi_4O_{12}:Sm 10^{-3}$	1000	3	" "	"
$K_2CeLaTi_4O_{12}:Eu 10^{-3}$	1000	3	" "	"
$K_2CeLaTi_4O_{12}:Dy 10^{-3}$	1000	3	" "	"
$La_2MgTiO_6$	600 1000	10 4	Blanco rosa	"
$La_2MgTiO_6:Pr 10^{-3}$	600 1000	10 4	" "	"
$La_2MgTiO_6:Sm 10^{-3}$	600 1000	10 4	" "	"
$La_2MgTiO_6:Eu 10^{-3}$	600 1000	10 4	" "	"
$La_2MgTiO_6:Dy 10^{-3}$	600 1000	10 4	" "	"
$LaCeMgTiO_6$	600 1000	6 9	Rosa pardo	"
$LaCeMgTiO_6:Pr 10^{-3}$	600 1000	6 9	" "	"
$LaCeMgTiO_6:Sm 10^{-3}$	600 1000	6 9	" "	"
$LaCeMgTiO_6:Eu 10^{-3}$	600 1000	6 9	" "	"
$LaCeMgTiO_6:Dy 10^{-3}$	600 1000	6 9	" "	"



viéndonos de este trabajo, en el que se da el tipo estructural, grado de distorsión, espaciado, etc, fueron ensayadas, sin más, las consabidas tierras raras y los citados elementos del primer grupo de transición en todos los compuestos, conteniendo Lantano, descritos por el autor.

La tabla XIV reúne dichos productos, sus condiciones de preparación, así como los resultados observados sobre color y efecto de las tierras raras ensayadas.

Tampoco aquí se lograron resultados dignos de mención; más aún, las tierras raras (Pr, Sm, Eu, Dy, etc) que en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$  se habían comportado como efectivos activadores, daban ahora, espectros fluorescentes nulos o muy pobres, incluso excitando con la máxima energía disponible de rayos catódicos. La mayoría de este tipo de productos eran algo coloreados, color que no parecía atribuible a impurezas metálicas toda vez que se partía de constituyentes de pureza garantizada, sino, como siempre, al Praseodimio.

## 6. DISCUSION

Hemos visto que el cambio estructural en el cristal base, al pasar del  $\text{La}_2\text{O}_3$  al  $\text{LaAlO}_3$ , no produce la menor modificación en el espectro de emisión de las tierras raras (Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er y Tm).

Sabemos, en efecto, que las propiedades fluorescentes de las tierras raras dimanar de transiciones electrónicas profundas (4f) del átomo, por lo que, además de traducirse en bandas estrechas, suelen manifestarse con cierta independencia del medio cristalino.

Y esto mismo es lo que acabamos de ver, perfectamente cumplido, al cambiar el disolvente  $\text{La}_2\text{O}_3$  por el  $\text{LaAlO}_3$ . El hecho se reproduce en el  $\text{LaOCl}$  (Swindells) (22) con el que ya observamos un análogo comportamiento.

Sin embargo, la información bibliográfica (52) nos dice que el espectro fluorescente del Sm y Eu, disueltos en óxidos, sulfuros y fluoruros alcalino-terreos y otros cristales bases -no conteniendo Lantano-, varía de unos a otros, tanto en el número de bandas como en la posición de las mismas.

De todo ello, pudiéramos colegir que todos los óxidos, o bien mezcla de óxidos, conteniendo Lantano,

unifican la fluorescencia de cada una de las tierras raras (activadores) en un mismo tipo de emisión espectral, lo que tal podría explicarse por ser el Lantano quien predomina fundamentalmente en la red, imponiéndose un campo eléctrico común e impidiendo el que otros átomos metálicos constituyentes (Al en el  $\text{LaAlO}_3$ ) influyan sensiblemente en la fluorescencia emitida por aquellos activadores.

El que ninguno de los metales del primer grupo de transición -con excepción del Vanadio- se muestre como activador efectivo, debe relacionarse con la inevitable presencia del Pr, el cual, por su extraordinaria sensibilidad como activador de los óxidos de Lantano, inhibe el trabajo de aquellos activadores metálicos al disipar, en forma luminiscente, la energía de excitación del cristal.

No hay ninguna razón para dudar que los metales ensayados como sustituyentes del Al, en el  $\text{LaAlO}_3$ , entren a formar parte de la red coordinándose con 6 oxígenos. Cabe, pues, admitir que la energía de excitación del cristal -cuando fuere suficientemente intensa para provocar la excitación de aquellas impurezas metálicas-, en lugar de ser transferida a éstas, sea empleada preferentemente en la excitación del Praseodimio. Si pudiéramos obtener un  $\text{La}_2\text{O}_3$  absolutamente libre de Pr, podría

comprobarse esta deducción. La emisión del Vanadio (Fig. 35) en el extremo rojo del espectro, donde el Pr no muestra ya emisión alguna, sugiere esta posibilidad.

Las sustituciones múltiples en la red de la Perovskita, conteniendo Lantano, empobrecen o anulan incluso la emisión del Pr. El comportamiento de tales cationes sustituyentes puede aquí explicarse por la disipación térmica, en ellos, de la energía excitante o por efecto "Killer" de la dudosa presencia de impurezas metálicas. que puedan acompañar.

## RESUMEN

La importancia que en los últimos años adquieren las tierras raras (activadores fluorescentes en estado sólido, luminóforos de infrarrojo, materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos, semiconductores, venenos del Uranio en pilas nucleares, etc.) constituye un incentivo para revisar sus propiedades luminiscentes cuando, en solución sólida, se incorporan en concentraciones iguales o inferiores a  $10^{-3}$  át. por mol de sustancia base.

Por otro lado, el empleo del ión Lantano, como átomo constitutivo de sólidos cristalinos luminiscentes, fotoconductores, etc., plantea la dificultad de eliminar previamente las tierras raras que, como impurezas electrónicamente activas, suelen acompañarle.

Dada la importancia de ambas cuestiones y la escasez de datos informativos, se proyectó un plan de trabajo sobre propiedades luminiscentes de los óxidos de Lantano, comenzando por las del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ya que con los resultados que pudieran obtenerse con este óxido, sería más fácil abordar el estudio de otros óxidos conteniendo Lantano, tales como los del tipo de la Perovskita ( $\text{La}^{\text{III}}\text{O}_3$ ), estructuralmente bien conocidos.

Puesto que los únicos datos hallados en la bibliografía se refieren a la fluorescencia de las tierras raras contenidas en sales de Lantano, y excitadas con ultravioleta (fotoluminiscencia), se pensó que, excitando con rayos catódicos de alta energía, podrían obtenerse mejores respuestas fluorescentes, y aún apreciarse efectos inéditos de probable utilidad en los campos de la Electrónica, Fisico-química del estado sólido, Análisis químico, etc.

El proyecto ofrecía buenos augurios, pues, la mayoría de los compuestos de las tierras raras tienen una estructura muy similar a la de los compuestos respectivos de Lantano, y no siendo, en ningún caso, los radios de los iones trivalentes de aquellas, mayores que el radio iónico del Lantano, era de esperar que cualquier tierra rara pudiera ensayarse como activador (sustituyente), incorporándola a los óxidos de Lantano con un mínimo de distorsión cristalina.

El estudio comprendía la catodoluminiscencia del  $\text{La}_2\text{O}_3$  "puro", activado con tierras raras y con otros probables activadores del primer grupo de transición; investigación que, a su vez, prometía, con este método, el posible reconocimiento y determinación de las tierras raras como impurezas "traza" en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

estudio de influencias mutuas en sus espectros fluorescentes, sensibilidad, etc. Con estos resultados, podían ya explorarse las posibilidades de otras bases catodoluminiscentes (óxidos dobles conteniendo Lantano) en las que habría que establecer, previamente, su estructura y estabilidad, ensayándose después la incorporación de activadores, e investigar el efecto de posibles sustituciones isomorfas en la red base.

Con este plan, se comenzó por montar los dispositivos de excitación y fotométricos apropiados, a la par que se adquirían muestras de  $\text{La}_2\text{O}_3$  de las principales firmas europeas y americanas, a las que tuvo que aplicarse un tratamiento térmico adecuado a fin de fijar las óptimas condiciones de cristalización. Después de estudiar por difracción con rayos X la estabilidad química y estructural de las muestras calcinadas, frente a los agentes atmosféricos, se observó que, toda muestra acondicionada revelaba, en mayor o menor grado, por excitación catódica, un definido espectro fluorescente, indicativo de las impurezas (tierras raras) presentes.

Sobre la marcha, y tras una breve introducción histórica, se describen brevemente los métodos clásicos de separación de tierras raras, así como las

Técnicas actuales de purificación de las sales de Lantano mediante resinas de cambio iónico.

Partiendo de una muestra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  de la más alta pureza, y fijando la energía máxima de radiación excitante, tal que no produjera fluorescencia alguna por indeseables impurezas (eliminación del espectro de fondo), fueron ensayadas, una a una, todas las tierras raras, obteniéndose, en la mayoría de ellas, características bandas de emisión fluorescente.

Con la ayuda de estos espectros, como patrón, fue posible identificar cada una de las impurezas (tierras raras) que acompañaban a las muestras originales de  $\text{La}_2\text{O}_3$  -reconocimiento al que no se prestaba el análisis espectrográfico ni aún empleando un espectrógrafo de red de gran radio de curvatura-, investigación viable con rapidez y sin destrucción material alguna.

Finaliza esta primera etapa estudiándose las influencias mutuas de las tierras raras cuando, simultáneamente, coactivan al sistema, así como fijando sensibilidad del  $\text{La}_2\text{O}_3$  como base luminiscente de cada uno de los lantánidos. Este cuadro de sensibilidad catodoluminiscente se compara con los datos fotoluminiscentes de referencia y los resultados alcanzados hasta hoy por espectroanálisis. La técnica, aplicada a una diversidad de casos, demuestra que, con ella, no sólo



pueden reconocerse la mayor parte de las tierras raras que, como impurezas, se contienen en las sales de Lantano, sino que, partiendo de un  $\text{La}_2\text{O}_3$  de alta pureza, como base fluorescente, pueden reconocerse, asimismo, ciertas tierras raras que, a su vez, se hallan contaminando, como impurezas, a otras tierras raras.

Un estudio complementario sobre las relaciones entre color, fluorescencia y paramagnetismo, así como el intento de activación del  $\text{La}_2\text{O}_3$  con otros elementos que las tierras raras (As, Sb, Bi, Mo, V, etc.) sirve de puente para pasar a estudiar los óxidos dobles de La-Me poseyendo la estructura de la Perovskita, como bases catodoluminiscentes de los activadores citados y de otros que no se mostraron efectivos en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Antes de entrar de lleno en estos ensayos, y establecidas las condiciones que debe reunir un óxido doble La-Me de tipo perovskítico para que pueda servir como base fluorescente, se efectúa un estudio cristalográfico preliminar del  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{LaGaO}_3$  puros y mezclados con otros óxidos dobles al objeto de comprobar en que casos resulta una verdadera solución sólida y, cuando tal ocurre, como varía la constante de red en función de la relación molar. Así mismo, fijadas las condiciones de síntesis (temperatura, atmósfera, etc.), y observada la influencia de la atmósfera de calcinación sobre el color

natural de estos compuestos, se estudia por rayos X su estabilidad química y estructural.

Con estos cuerpos -privados de impurezas magnéticas en el grado que permiten los medios normales de un laboratorio- se ensayan como activadores las tierras raras y algunos de los metales del primer grupo de transición, solos o acompañados, teniendo en cuenta la valencia, posibilidades de coordinación, efectos de compensación de carga, sustituciones múltiples en la red base, etc. Todos los resultados obtenidos se ordenan en las conclusiones que siguen.

## CONCLUSIONES

1) Toda muestra de  $\text{La}_2\text{O}_3$  -procedente de las principales firmas europeas o americanas- calcinada a  $1.100^\circ$  es fluorescente (color amarillo verdoso), en mayor o menor grado, cuando se excita con rayos catódicos de alta energía.

2) El color natural de cada una de las muestras, inmediatamente después de calcinarlas al aire, es rosado. Este hecho y la propiedad fluorescente son imputables -como pudo confirmarse ulteriormente- a la presencia de tierras raras.

3) La calcinación en atmósfera de hidrógeno elimina el color rosado (impureza con dos estados de valencia) a la par que aumenta ligeramente la intensidad de la respuesta fluorescente.

4) La identificación de las bandas del espectro de emisión de tales muestras -eliminadas las posibles "trazas" de metales pesados-, acusa:

- a) En el  $\text{La}_2\text{O}_3$  procedente de Fluka (Suiza), la presencia de Praseodimio.
- b) En el de Merck (Alemania) la de Praseodimio y vestigios de Europio o Samario.
- c) En la de Fairmount (E.E.U.U.), Praseodimio y Samario.

- d) En el de Johnson-Matthey (Inglaterra), Erbio y Praseodimio.

Esta muestra va acompañada de un certificado espectroanalítico ("Specpure") en el que se hace constar no haberse detectado línea alguna de tierras raras.

- e) En el de la Comisión de Energía Atómica Norteamericana (A.E.C.), sólo el Praseodimio, si bien en menor concentración que en ninguna otra muestra, a juzgar por la elevada energía de excitación necesaria para apreciar una débil catodoluminiscencia verdosa.

5) Un  $\text{La}_2\text{O}_3$  ulterior -reunido por el Dr.D.S. Russell, del National Research Council (Canadá)-, el cual había sido purificado mediante resinas de cambio iónico, mostró análogo grado de pureza que el de la A.E.C., esto es: contener sólo Praseodimio en muy baja concentración.

6) El análisis espectrográfico de cada una de las muestras no ha revelado traza alguna de impurezas metálicas de ni de tierras raras, incluso empleando un espectrógrafo de red de gran radio de curvatura.

7) Con la incorporación previa de cada una de las tierras raras (desde el Ce hasta el Lu) a un  $\text{La}_2\text{O}_3$  de alta pureza (A.E.C.), se obtienen, al calcinar al aire, sendos colores que acreditan al Óxido de Praseo-

dio (negro al estado puro; rosa cuando se contiene en el  $\text{La}_2\text{O}_3$  en concentraciones inferiores al 10 %) como impureza común, única responsable de la referida coloración y causa principal de la fluorescencia en las diversas muestras originales de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

8) El análisis de difracción con rayos X demuestra que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  altera su estructura y composición, convirtiéndose en hidróxido, cuando se abandona al aire libre. Este proceso transcurre con mayor o menor lentitud, dependiendo del grado de cristalización alcanzado en el tratamiento térmico previo y de la humedad atmosférica. Puesto que tal cambio va asociado a la modificación del color y pérdida de luminiscencia, han de efectuarse las medidas ópticas inmediatamente después de la calcinación, o bien conservar tales muestras en desecadores de garantía.

9) El mejor tratamiento térmico para conseguir óptimos resultados fluorescentes en cualquier  $\text{La}_2\text{O}_3$  -con o sin activador intencionado- consiste en calcinar la muestra durante más de 2 horas a 1.100-1.200° en atmósfera de hidrógeno.

10) Empleando una densidad de corriente catódica moderada (15 KV - 5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) -con lo cual las muestras Fluka y Merck aún muestran el espectro fluorescente del

Pr en todas sus bandas- el  $\text{La}_2\text{O}_3$  (A.E.C., o Russell) no ofrece prácticamente fluorescencia alguna. Eliminado o reducido, así, el espectro de fondo, pueden obtenerse las bandas de emisión características de la mayoría de las tierras raras cuando, individualmente, y en la concentración de  $10^{-3}$  át./mol, se incorporan al  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

11) El examen de los espectros de emisión fluorescente de cada una de las tierras raras, disueltas en  $\text{La}_2\text{O}_3$ , revela las siguientes bandas, de las que se consignan sus máximos y se subrayan las más intensas:

Praseodimio: Cuatro bandas de emisión (495, 510, 635 y 670  $\text{m}\mu$ ).

Neodimio: Una banda débil en 425  $\text{m}\mu$ .

Samario: Tres bandas (564, 600 y 645  $\text{m}\mu$ )

Europio: Dos bandas (590 y 620  $\text{m}\mu$ )

Terbio: Dos bandas (545 y 594  $\text{m}\mu$ )

Disprosio: Dos bandas (485 y 575  $\text{m}\mu$ )

Erbio: Una sola banda intensa (550  $\text{m}\mu$ )

Tulio: Dos bandas (452 y 475  $\text{m}\mu$ ).

12) A pesar de radicar las transiciones electrónicas de las tierras raras en capas electrónicas internas (4f) y hallarse bien protegidas por las capas externas (5s, 5p, 5d y 6s) de las influencias eléctricas de los iones vecinos (red base), la fluorescencia consignada difiere totalmente, en su composición espectral, de la ob-

servada por Tomaschek en otros materiales (óxidos, sulfuros y fluoruros alcalino-térreos,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ), lo que evidencia la influencia que, sobre la luminiscencia del ión huésped, ejerce el campo eléctrico del cristal base.

13) Todas las bandas fluorescentes observadas en las tierras raras son estrechas (transiciones profundas del átomo), las que, en nuestro caso, medidas entre los puntos de inflexión de ambas ramas, oscilan entre 10 y 20  $\mu$  (diferencia de otros activadores luminiscentes).

14) El ensayo de los elementos Cerio, Gadolinio, Yterbio y Lutecio, disueltos en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , no revela en el visible banda alguna característica, sino los espectros de otras tierras raras que, como impurezas, les acompañan.

15) Carece de rigor el pretendido paralelismo entre la curva de paramagnetismo de las tierras raras por un lado, y la de color y fluorescencia de las migas, por otro, en función del número atómico. Si, ciertamente, los elementos próximos a los máximos magnéticos son coloreados, las sales de Gadolinio y Terbio son incolores, a pesar de su fuerte paramagnetismo, y las de Sm y Eu son coloreadas y fuertemente fluorescentes, a pesar de ser muy débilmente paramagnéticas.

16) Las aplicaciones de algunas de las conclusiones que anteceden permiten no sólo la investigación analítica de tierras raras, por catodoluminiscencia, en toda sal de lantano capaz de convertirse por calcinación en óxido, sino el reconocimiento de tierras raras que, como impurezas, se hallan contenidas en otras, sin más que incorporar la muestra examen, en solución sólida, a un  $\text{La}_2\text{O}_3$  de pureza conocida.

17) A efectos de emisión, ninguna transferencia de energía (influencias mutuas) ha sido observada entre dos o más "centros" luminiscentes originados por tierras raras, cuando, simultáneamente, activan al  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

18) La posición de la banda más destacada de cada una de las tierras raras, en el espectro, permite la fácil discriminación de éstas cuando, juntas, coactivan al sistema. En todo caso, la resolución analítica dependerá de la energía de excitación empleada, de la concentración del ión activador y de la excitabilidad relativa de los "centros" originados.

19) En el caso de dos tierras raras con bandas predominantes muy próximas (Tb y Er - Sm y Eu), la identificación de tales impurezas es fácil si la concentración de las mismas y el grado de excitación permiten observar las bandas secundarias.



20) La sensibilidad del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , como base catodoluminiscente activada con tierras raras, se presta al reconocimiento de cada una de éstas, en los siguientes límites:

Pr	hasta	0,0000001 %	en peso
Nd	"	0,01	" "
Sm	"	0,00001	" "
Eu	"	0,00001	" "
Tb	"	0,0001	" "
Ty	"	0,001	" "
Er	"	0,001	" "
Tm	"	0,001	" "

21) Es difícil establecer una relación cuantitativa entre la altura de una banda de emisión y la concentración del activador que la origina, ya que la naturaleza cristalocímica del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , en relación con los centros luminiscentes generados, varía de una muestra a otra, e incluso para una misma muestra, de una hornada a otra. El grado de difusión del activador en el cristal base, la creación de vacantes de red (oxígeno), la posibilidad de contaminaciones durante la calcinación, o bien de una incipiente hidrólisis superficial al fotometrar, afectan suficientemente a la reproducibilidad de resultados para que las aplicaciones analíticas

puedan aspirar a algo más que a un método semicuantitativo.

22) La investigación de tierras raras por catodoluminiscencia constituye un medio analítico más eficaz que el de la fluorescencia excitada por ultravioleta. Así mismo, el método catodoluminiscente se muestra muy superior a las técnicas espectrográficas actuales cuando hay que identificar Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Er y Tm como impurezas del  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La sensibilidad del  $\text{La}_2\text{O}_3$  como base luminiscente del Pr es tal, que el examen catodoluminiscente, tras incorporar esta tierra rara a aquel óxido, puede considerarse como uno de los ensayos más sensibles y elegantes del análisis químico.

23) Los intentos de activación del  $\text{La}_2\text{O}_3$  con otros elementos que las tierras raras -con o sin compensadores de carga- sólo tuvieron éxito con el Mn, resultando una banda fuerte y ancha (más de  $100 \text{ m}\mu$ ) azul, con máximo en las  $470 \text{ m}\mu$ .

24) En un estudio cristalográfico preliminar de algunos óxidos ternarios conteniendo Lantano, especialmente de los óxidos dobles  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{LaGaO}_3$  (estructura cúbica del tipo de la Perovskita), a fin de observar su estabilidad química y estructural, así como la variación de la constante de red al incorporar otros óxidos en solución sólida, se llegó a los siguientes resultados:

- a) El valor de  $g$  para el  $\text{LaAlO}_3$  es  $3,79 \pm 0,01$
- b) El valor de  $g$  para el  $\text{LaGaO}_3$  es  $3,89 \pm 0,01$
- c) El  $\text{LaAlO}_3$  es miscible con cualquiera de los Titanatos de Calcio o de Estroncio en toda proporción, cumpliéndose la ley de Vegard dentro de los errores experimentales.
- d) El  $\text{BaTiO}_3$  no es miscible con el  $\text{LaAlO}_3$  en ninguna proporción.
- e) El  $\text{LaAlO}_3$  se hidroliza cuando se expone a la acción del aire, bastando tan solo una hora para mostrar, en los espectrogramas de difracción (rayos X), líneas del  $\text{La(OH)}_3$ .
- f) El color natural (rosa) del  $\text{LaAlO}_3$  contaminado con Pr es más acentuado que el observado en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ , lo que pudiera aprovecharse también para ensayar el Praseodimio en compuestos de Lantano.

25) Incorporando sucesivamente cada una de las tierras raras a un  $\text{LaAlO}_3$  de alta pureza, se obtienen los mismos espectros que diera el  $\text{La}_2\text{O}_3$ . En este caso, ni el carácter eléctrico de la nueva red cristalina, ni el cambio en el índice de coordinación del lantánido al pasar de 7 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) a 12 (Perovskita) afectan lo más mínimo a los espectros de fluorescencia.

26) El hecho de que el espectro de emisión de

las tierras raras, como activadores fluorescentes en estado sólido, cambie al variar de red base, pero se mantenga análogo en el  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ , Acetato de Lantano (Gobrecht y Tomaschek) y  $\text{LaOCl}$  (Swindells), hace suponer una influencia predominante del ión común (La) en la red cristalina.

27) El ensayo de otros activadores para el  $\text{LaAlO}_3$ , como sustituyentes del Aluminio, no dio resultado alguno, con excepción del Vanadio, cuya fluorescencia (banda ancha y débil) se observa en el extremo rojo.

28) No existiendo ninguna razón para dudar que los metales ensayados (Cr, Mn, Sb, V, Ti, etc.) como sustituyentes del Aluminio en el  $\text{LaAlO}_3$ , entren a formar parte de la red coordinándose con 6 oxígenos, parece admisible que la energía absorbida por el cristal, en lugar de ser transferida a aquellos activadores metálicos, sea disipada en la excitación y emisión fluorescente de la impureza inevitable (Pr), para la cual tan extraordinaria sensibilidad muestra el cristal base. Un  $\text{La}_2\text{O}_3$  absolutamente libre de Pr, permitiría comprobar esta hipótesis.

29) La adición de iones compensadores de carga, así como las sustituciones múltiples efectuadas en

la red cúbica del  $\text{LaAlO}_3$ , no varía los resultados consignados en los apartados 25 y 27, antes bien, disminuyen, o anulan, la intensidad de respuesta fluorescente. Tales resultados pueden explicarse por efecto "Killer" de los iones introducidos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1). S. Terol y R. Ward. "Preliminary Studies of the Perovskite-type Ternary Oxides as Luminophors". J. Electrochem. Soc. 102. 524 (1955).
- (2). F. A. Kröger. Some Aspects of the Luminescence of Solids. Tabla XXI. pag. 159-160. Elsevier Pub. New York. 1948.
- (3). Symposium de Cornell.- Preparation and Characteristics of Solids Luminescent Materials. pag. 436. Willey. New York. 1948.
- (4). The Reactor Handbook. Vol. 3. Sec. 1. pag. 243. Marzo 1955.
- (5). W. A. Brooksbank, G. W. Leddicotte y H. A. Mahlman. "Analysis for Trace Impurities by Neutron Activation". Symposium sobre fenómenos de impureza. J. Phys. Chem. Junio 1953.
- (6). W. A. Brooksbank y G. W. Leddicotte. "Ion Exchange Separation of Trace Impurities". Symposium sobre fenómenos de impureza. J. Phys. Chem. Junio 1953.
- (7). G. Frederick Smith. G. F. Smith Chemical Co. Columbus. Ohio. 1938.

- (8). A. F. Wells. Structural Inorganic Chemistry. Oxford. Elarendon Press (2ª Edición) pag. 364. (1950).
- (9). A. Iandelli. "Modifications of Sexquioxides of the Rare Earths". Gazz. chim. ital. 77. 312. (1947). Chem. Abst. 2833 (1948).
- (10). G. E. Curtis y J. R. Johnson. "Ceramic Properties of Samarium Oxide and Gadolinium Oxide, X Ray Studies of the Rare Earths Oxides and Some Compounds" J. of the Ceramic. Soc. Vol. 40. 15 (1957).
- (11). S. Terol. Sobre el concepto de productos "luminiscentemente puros" (L.P.). XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial. Madrid. 1955.
- (12). H. E. Kremers. "The Rare Earths Industry". J. of the Electrochem. Soc. 96. 153 (1949).
- (13). E. S. Pilkington y A. W. Wylie. Production of Lanthanum and Thorium compounds from Monacite. J. Applied. Chem. (Londres) 2. 266-73 (1952).
- (14). W. C. Fernelius. Inorganic Syntheses Vol II. pag. 52. McGraw-Hill. Londres. 1946.
- (15). O.C. Smith. Inorganic Chromatography. Van Nostrand 1952. New York. pag 76.
- (16). R. G. Russell y D. W. Pearce. "Fractionation of Rare Earths by Zeolite Action". J. Am. Chem. Soc. 65. 595 (1943).

- (17). F. T. Fith y D. S. Russell. "Determination of Lanthanum in Rare Earth Mixtures".  
Anal. Chem. 23. 1469-73 (1951).
- (18). Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol. 5, pag. 625. Longmans Londres (1952).
- (19). F. A. Kröger y J. Bakker. "Luminescence of Cerium Compounds". Physica 8. 628 (1941).
- (20). F. A. Kröger. Some Aspects of the Luminescence of Solids. Elsevier Pub. 1948. N. Y.
- (21). H. Gobrecht y R. Tomaschek. "Über den Analytischen Nachweis der Seltenen Erden durch Absorption und Fluoreszenz". Ann. Phys. 29. 324 (1937).
- (22). F. E. Swindells. "Lanthanum Oxychloride Phosphors" J. Electrochem. Soc. 101. 415 (1954).
- (23). Lenard, Schmit, Tomaschek. Handbuch der Exp. Phys. XXIII (1928).
- (24). R. Tomaschek y O. Deutschbein. "Über den Zusammenhang der Emissions- und Absorptionsspektren der Salze der Seltenen Erden im festen Zustand".  
I.- Fremstoffphosphore.  
Z. Phys. 82. 309 (1933).
- (25). H. Gobrecht. "Über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Ionen der Seltenen Erden in festen Körpern". Ann. Phys. 20. 673 (1937).



- (26). H. Lange. "Über die Fluoreszenz und Absorption des  
Pr und Eu ". Ann. Phys. 32. 361 (1938).
- (27). E. L. Nichols y H. L. Howes. Note on the rare  
earth as activators of luminescence.  
J. Op. Soc. Am. 13. 573 (1926).
- (28). K. Fraibren. "Über die Fluoreszenz der Zweiwertigen  
Seltener Erden". Z. für Phys. 107. 709 (1937).
- (29). M. A. Berton y Mlle. F. Boulanger. "Spectres d'  
absorption et de fluorescence ultraviolets de com-  
posés solides du gadolinium".  
C. R. Paris. 224. 1153 (1947).
- (30). N. Chatterjee. "Über die Fluoreszenzspektren der  
Seltener Erden in Künstlichen Fluoriten und deren  
Deutung". Z. Phys. 113. 96 (1939).
- (31). M. Servigne. "Sur la photoluminescence des schee-  
lites".  
C. R. Paris. 210. 440 (1940).
- (32). G. Urbain (en commun avec K. Brunighaus). "Phospho-  
rescence cathodique des terres rares".  
VII. Optima de phosphorescence des systèmes binaires.  
Ann. Chim. Phys. (8) 18. 293 (1909).
- (33). H. Gebrecht. "Zur Fluoreszenz der Seltener Erden".  
Ann. Phys. 31. 181 (1938).

- (34). H. Haitinger. "Fluorescence phenomena of Cerium and other rare earth".  
Sitz Ber. Ak. Wien. II a 142. 339 (1933).  
C. A. 1. 973 (1934).
- (35). H. V. Sidwick. The Chemical Elements and their Compounds. Clarendon Press. Oxford 1950.
- (36). R. Tenneschek y O. Deutschheim. "Über die Emissionen der Phosphore. III, Verhalten des Samariums in den Oxyden der II Gruppe".  
Ann. Phys. 16 930 (1933).
- (37). Ch. E. Harvey. Spectrochemical Procedures. App. Research Lab. Glendale. California, 1950.
- (38). A. Gaterer y J. Junker. Spektren der Seltenen Erden. Castelgandolfo. Specula Vaticana, Roma 1945.
- (39). V. A. Fassel y H. A. Wilhem. "The Quantitative Spectrographic Analysis of the Rare Earth Elements"  
J. Opt. Soc. Am. 38. 518 (1948).
- (40). G. Picardi. "Il metodo degli spettri molecolari ed il fracionamento delle terre rare".  
Spect. Acta. I. 249 (1939).
- (41). A. Gaterer y J. Junker. "Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Europium in Samarium".  
Spect. Acta. I. 31 (1939).

- (42). R. Ward. "The Ideal Phosphor". J. Electrochem. Soc. 98. 75 (1941).
- (43). R. Ward. "The Chemistry of Phosphor". J. Phys. Chem. 57. 773 (1953).
- (44). P. A. Krüger, J. Th. G. Overbek, J. Goorissen y van den Boomgard. "Bismut as activator in fluorescent solids". J. Electrochem. Soc. 96. 132 (1949).
- (45). R. W. G. Wyckoff. The Structure of Crystals. Chemical Catalog. Co. Interscience Publ. Inc. N. Y. 1931.
- (46). H. Szabo. "Der Strukturtyp des Perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ )". Naturwissenschaften 31. 202 (1943).
- (47). A. Hoffman. "Compounds with perovskite structures" Z. Physikal. Chem. 28 B. 65.
- (48). A. F. Wells. Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press. Pag. 376. Oxford 1950.
- (49). F. Hund. "Messungen der unregelmässigen Gitterstörung und des elektrischen Widerstandes im System  $\text{ThO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ ". Z. Anorg. Allg. Chem. 274. 105 (1953).
- (50). A. L. G. Rees. Chemistry of the Defect Solids State. Methuen's Monographs. Londres, 1954.

- (51). R. Roy. "Multiple Ion Substitution in the Perovskite Lattice".

J. Am. Ceramic Soc. 37. 581 (1954)

- (52). H. W. Leverenz. Luminiscence of Solids (pag. 107)  
John Wiley. N. Y. 1950.